

## 明 細 書

陰イオン吸着炭素材料とその製造方法および製造装置

## 技術分野

- [0001] この発明は、硝酸イオンやフッ化物イオンなどの陰イオンを吸着する陰イオン吸着炭素材料とその製造方法および製造装置に関する。

## 背景技術

- [0002] 重金属、農薬、有機塩素化合物による水質や土壤の汚染は、環境を破壊するものとして問題になっている。これらの有害物質は活性炭やゼオライト等の吸着材で吸着除去することができるが、陰イオンの形態で存在する硝酸性窒素または亜硝酸性窒素、フッ素、ヒ素、シアン等は吸着材による処理が難しいのが現状である。
- [0003] すなわち、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素は、茶畑やゴルフ場芝地等で用いられる肥料に含まれ、現在、大きな問題となっている地下水汚染の一因となっている。これは、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンが、マイナス電荷を持ち、他の化学物質と結合して難溶性の塩にならないため、マイナスに荷電している土壤から最も溶脱しやすいためである。そして、上記問題の対策が必要であるが、例えば、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンを除去するための脱窒菌などを利用した微生物処理では嫌気条件が必要であるなどの制限があり、また、その他の方法も同様であり有効な対策は見出されていない。その上、最近では、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素が環境ホルモンである疑いまで出てきている。
- [0004] また、フッ素は半導体、ガラス、メッキ工場などの排水に含まれており、工場排水中のフッ素はカルシウム化合物を添加しフッ化カルシウムとして除去する方法がとられているが、さらに活性アルミナやフッ素用の陰イオン交換樹脂による吸着塔の設置が必要でコストがかかっている。しかも、日本の環境基準 $0.8\text{mg/L}$ 以下にしようとする、高価な専用の陰イオン交換樹脂が必要となる。その他、工場排水や地下水に含まれるヒ素やシアンなどの処理にも別途高価な陰イオン交換樹脂が必要である。
- [0005] 上述のように、硝酸イオンをはじめとする上記陰イオンを吸着する安価な材料は、現在のところなく、そのため、これらの陰イオンによる汚染は広まる傾向にあり、また、

前記陰イオンに一度汚染されるとその修復には多大なコストが必要となる。

特許文献1:特開平10-165824号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] そこで安価で環境にやさしい陰イオン吸着素材が求められている。活性炭とともに多孔質材料の代表である木炭は、調湿材や河川浄化、土壤改良材として広く普及しており、例えば排ガス中の塩素系ガスや硫黄酸化物などの除去にも利用されているが、これは活性炭と同様に多孔質炭素材料の内部の微細孔による吸着特性だけを利用しているに過ぎず、陰イオンの形態で存在する硝酸性窒素または亜硝酸性窒素、フッ素、ヒ素、シアンなどはほとんど吸着しない。
- [0007] この発明は上述の事柄に留意してなされたもので、その目的は、安価で環境にやさしく、陰イオン吸着性に優れた陰イオン吸着炭素材料とその製造方法および製造装置を提供することである。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、植物からなる原料を炭化する前に、当該原料に予めカルシウムイオンを含む溶液(陽イオンとして主にカルシウムイオンが含まれるのが望ましい)、例えば水酸化カルシウムの溶液(石灰水)または懸濁液(石灰乳)を接触させて当該原料にCa(カルシウム)を導入しておき、その後、このCa導入原料を炭化し、得られたCa導入炭をHCl、 $H_2SO_4$ 等の酸を接触させた材料について陰イオンの吸着性能を検討した結果、優れた陰イオンの吸着性能を知見するに至った。しかも、この場合の排水処理は酸を中和するのみであり環境にやさしい。
- [0009] カルシウムイオンを含む溶液としては、石灰水、石灰乳の他、酢酸カルシウム溶液や塩化カルシウム溶液等が挙げられ、カルシウムとして0.03~30重量%、より好ましくは0.1~7.0重量%含まれるものが好適である。
- [0010] カルシウムイオンを含む溶液を前記植物からなる原料に接触させる方法としては、カルシウムイオンを含む溶液の滴下、塗布、吹付け、噴霧などが可能であるが、前記原料をカルシウムイオンを含む溶液に浸漬させることが最も効率的である。また、酸溶液を炭化材に接触させる方法としては、酸溶液の滴下、塗布、吹付け、噴霧などが

可能であるが、炭化物を酸溶液に浸漬させることが最も効率的である。

- [0011] かくして、請求項1に記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法は、植物からなる原料にカルシウムイオンを含む溶液を接触させた後炭化し、続いて、酸溶液を接触させることを特徴としている。

また、別の観点から、請求項2に記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法は、カルシウムイオンを含む溶液を接触させた植物からなる原料を炭化し、その炭化物に酸溶液を接触させることを特徴としている。

さらに別の観点から、請求項3に記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法は、カルシウムイオンを含む溶液を接触させた植物からなる原料を炭化した炭化物に、酸溶液を接触させることを特徴としている。

- [0012] この発明における植物からなる原料としては、植物体であれば適用できるが、天然繊維、木質材料の1種以上からなるもので前記原料の炭化物が微細孔を有するものが望ましく、例えば、間伐材、伐採木、廃木材等全ての木質材料や麻等の天然繊維を挙げることができる。この原料を接触させる溶液として吸着対象陰イオンとイオン交換可能な陰イオン(例えば塩化物イオン等)をほとんど含まずカルシウムイオンを含む溶液(例えば石灰水や石灰乳等)を用いる場合、前記原料としては、カルシウムを導入した後炭化すると、その炭化物の微細孔に100nm以下の粒径のカルシウム化合物が無数に形成されるようなものが望ましく、具体的には、吸水性の高いヒノキ、スギ等の針葉樹を例えば10mm以下のサイズにチップ化した木質チップを用いるのが好ましい。

- [0013] また、吸着対象陰イオンとイオン交換可能な陰イオン(例えば塩化物イオン等)とカルシウムイオンを共に含む溶液(例えば塩化カルシウム溶液等)を用いる場合は、前記原料として、溶液に浸漬する際、溶液が染み込み易いようなものが望ましく、具体的には、吸水性の高いヒノキ、スギ等の針葉樹を例えば50mm以下のサイズにチップ化した木質チップを用いるのが好ましい。更に、いずれの溶液を用いた場合でも、竹、おが屑、籾殻、椰子、ビンロウジュ、ジュート、藁も植物からなる原料として用いることができる。これ以外に、前記植物からなる原料として、ミカンやリンゴの皮・絞りかす等の農産廃棄物を挙げることができる。また、植物体の中で特に通道組織(道管、

仮道管、または、師管)を有する部分が植物からなる原料として好ましい。

[0014] この発明においては、植物からなる原料に、カルシウムイオンを含む溶液、例えば、石灰水または石灰乳等を接触させる。前記原料をカルシウムイオンを含む溶液に浸漬させると、溶液が原料に染み込むことでCa導入チップを得ることができる。特に、カルシウムイオンを含む溶液としてアルカリ性の溶液(例えば石灰水など)を用いる場合、図7(A)に示すように、植物からなる原料としての例えば木質チップ2を石灰水Cに浸漬して接触させるとCa導入チップ30[図7(C)参照]が得られるが、これは、図7(B)に示すように、アルカリによって木質チップ2中の有機物が溶け出し、カルシウムイオンが木質チップ2の成分と反応するからであると考えられる。尚、カルシウムイオンを含む溶液は、カルシウムを0.03~30重量%含有するのが好ましく、0.1~7.0重量%含有するのがより好ましい。

[0015] 続いて、この発明では、得られた前記Ca導入チップ30[図8(A)参照]を炭化することによりCa導入炭(以下、単にCa炭という)31[図8(C)参照]を得るが、この炭化時に、Ca導入チップ30[図8(B)参照]中の有機物が熱によって分解するのと同時に、カルシウムイオンがCa導入チップ30の微細孔壁表面に析出する[図8(C)参照]と考えられる。この場合、カルシウムイオンがCa導入チップ30の微細孔壁表面に析出してくるので[図8(B)参照]、微細で高分散状態となることにより、多くの官能基を微細孔壁の隅々から引出すものと考えられる。

[0016] この発明では、カルシウムイオンを含む溶液を接触させた植物からなる原料を炭化させた後、その炭化物に酸溶液を接触させることで、炭化物の微細孔壁から引出した官能基に、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させている。本発明者らは、鋭意研究の結果、炭化の過程で、温度及び時間を制御することにより炭化物の官能基をより多く生成させることができることを見出した。

[0017] つまり、請求項1に記載の発明のように、前記原料に予めカルシウムを接触してある場合は、650~750℃の炭化温度を例えば1時間持続させた後自然冷却させる場合の方が、約600℃および約800℃の炭化温度を1時間持続させた後自然冷却させる場合に比して、より多くの官能基が形成できることを本発明者らは確認した。特にカルシウムを接触した場合、電子顕微鏡で観察すると、上記のように650~750℃の炭

化温度で炭化させた炭化物ではカルシウム化合物の微粒子が前記微細孔壁面に半ば析出して均一に分散している様子が観察された。

[0018] 一方、約600℃の炭化温度では、カルシウム化合物の微粒子の前記微細孔壁面への析出が十分行われていない様子が観察された。また、約800℃の炭化温度では、カルシウム化合物の微粒子の前記微細孔壁面への析出は見られるものの、欠落が多くなっている様子が観察された。このように、カルシウムが炭化物の前記微細孔壁面から官能基をできるだけ多く引出すために必要な炭化温度として650～750℃を挙げることができる。

[0019] この発明では、植物からなる原料にカルシウムイオンを含む溶液を接触させた後炭化し、その炭化材に酸溶液を接触させる。例えば前記Ca炭31を例えばHCl溶液H〔図9(A)参照〕に浸漬させると、Ca炭31の微細孔壁表面の官能基に結合したカルシウムイオンおよび前記官能基に〔図9(B)参照〕、塩化物イオンが結合して〔図9(C)参照〕、当該官能基に塩化物イオンがカルシウムイオンを介してまたは直接結合している酸処理Ca炭32〔図9(D)参照〕が得られると考えられる。

[0020] この発明の酸溶液としては、HCl、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 等の製造時の排水処理に問題のない酸溶液を挙げることができる。酸溶液の濃度は、0.01mol/L以上、すなわち、0.01mol/L～20mol/Lであり、0.1mol/L～10mol/Lが好ましい。0.01mol/Lを下回る濃度では、十分な効果が得られないという不都合が生じる。尚、酸溶液としては、吸着対象陰イオンとイオン交換可能な陰イオンを含むものが望ましいが、炭化前に植物からなる材料を接触させる溶液中に、吸着対象陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを含む場合はこの限りではない。

また、この酸処理は酸溶液に浸漬させるのが効率がよいが、減圧下で行うのが好ましく、1330Pa～13.3Paの圧力範囲で行うのが好ましい。

[0021] 加えて、本発明者らは、鋭意研究の結果、植物からなる原料を炭化する前に、当該原料に予め金属塩化物を含む溶液、例えば $\text{CaCl}_2$ を含む溶液を接触させて原料内に $\text{CaCl}_2$ を導入しておき、その後、この $\text{CaCl}_2$ を導入した原料を炭化すれば、これにより得られる炭化材料が優れた陰イオンの吸着性能を有することを知見するに至った。

- [0022] かくして、請求項4に記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法は、植物からなる原料に金属塩化物を含む溶液を接触させた後炭化し、その炭化物内に前記金属塩化物を含有させることを特徴としている。炭化物内に含有する金属塩化物の塩化物イオンが陰イオン交換能を発現するため、炭化物は陰イオン吸着炭素材料として機能するのである。なお、金属塩化物を含む溶液を前記植物からなる原料に接触させる方法としては、前記溶液の滴下、塗布、吹付け、噴霧などが可能であるが、前記原料を前記溶液に浸漬させることが最も効率的である。
- [0023] 上記陰イオン吸着炭素材料の製造方法に従って、前記植物からなる原料を、金属塩化物として $\text{CaCl}_2$ を含む溶液に浸漬して、原料にカルシウムイオンと塩化物イオンを導入処理し、その後、この $\text{CaCl}_2$ 導入材を炭化して得られた $\text{CaCl}_2$ 導入炭には、優れた陰イオン吸着能が認められる。
- [0024] すなわち、例えば、図14(A)に示すように、原料としての木質チップ2を $\text{CaCl}_2$ 溶液Mに浸漬して $\text{CaCl}_2$ 溶液Mに接触させると、 $\text{CaCl}_2$ 溶液M中のカルシウムイオンと塩化物イオンが木質チップ2に導入され、図14(C)に示すように、 $\text{CaCl}_2$ 導入チップ35が得られる。これは、図14(B)に示すように、木質チップ2中の組織、特に通道組織に $\text{CaCl}_2$ 溶液Mが染み込むからである。なお、原料の前処理(接触処理)に用いる前記 $\text{CaCl}_2$ 溶液Mの濃度としては、 $\text{CaCl}_2$  0.1重量%～50重量%が好ましく、1重量%～20重量%がコスト的により好ましい。0.1重量%を下回ると高い陰イオン吸着能は発現されず、50重量%を越えても陰イオン吸着能は向上しない。
- [0025] 続いて、前記 $\text{CaCl}_2$ 導入チップ35を、図15(A)に示すように炭化すると、図15(C)に示すように炭素材料37が得られる。この炭化の過程では、 $\text{CaCl}_2$ 導入チップ35中の有機物が熱で分解すると同時に、塩化物イオンおよびカルシウムイオンが $\text{CaCl}_2$ 導入チップ35の微細孔壁表面に析出する。このとき、図15(B)に示すように、塩化物イオンおよびカルシウムイオンは $\text{CaCl}_2$ 導入チップ35の微細孔壁表面に微細で高分散状態に析出し、多くの官能基を微細孔壁の隅々から引き出す。その結果、図15(C)に示すように、塩化物イオンが、微細孔壁表面に引き出された多数の官能基に金属イオン(この場合カルシウムイオン)を介してまたは直接結合された状態になると考えられる。

- [0026] また、請求項5に記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法は、金属塩化物を含む溶液を接触させた植物からなる原料を炭化し、その炭化物内に前記金属塩化物を含有させることを特徴としている。すなわち、予め金属塩化物を含む溶液を接触させた植物からなる原料を用意すれば、これを炭化するだけで請求項4に係る発明と同様の陰イオン吸着炭素材料が得られる。
- [0027] なお、前記金属塩化物の含有量としては、炭化物内に結合される金属塩化物を灰分として2%～25%含有させることが望ましい(請求項6)。炭化物内に結合される金属化合物とは、炭化物内に単に付着している金属塩化物を除く金属塩化物であり、炭化物内に結合しているため、水や酸で洗い流した後に溶解せずに残留する金属塩化物をいう。2%を下回ると陰イオン吸着能が劣り、25%を上回っても陰イオン吸着能は向上しない傾向がある。
- [0028] さらに、請求項4～6に係る発明において、前記炭化物に水および／または酸を接触させることが好ましい(請求項7)。なお、水および／または酸を前記炭化物に接触させる方法としては、水および／または酸の滴下、塗布、吹付け、噴霧などが可能であるが、前記炭化物を水および／または酸に浸漬させることが最も効率的である。
- [0029] ここで、前記炭化物に水および／または酸を接触させることが好ましいことの理由は以下のように考えられる。すなわち、図14および図15に示したようにして得られた炭素材料( $\text{CaCl}_2$  炭)37を、図16(A)に示すように、例えば塩酸Hや硫酸等の酸に浸漬(接触)させると、炭素材料37に付着していた余分な金属塩化物の結晶が除去される。しかも、酸として塩酸Hを用いた場合は、前記炭素材料37の官能基と結合する塩化物イオンが新たに増加し、図16(B)から図16(C)に示す状態に変わり、これらのことから、製造した陰イオン吸着炭素材料の陰イオン吸着能が高まって好ましい。なお、前記炭化物に塩酸H等の酸ではなく水を接触させた場合にも、炭素材料37に付着していた余分な金属塩化物の結晶が除去され、陰イオン吸着能を高めることができる。
- [0030] なお、請求項4～7に係る発明における原料としては、植物体であれば何でもよいが、天然繊維や木質材料の1種以上からなり、かつ炭化物が微細孔を有するものが好ましく、例えば、間伐材、伐採木、廃木材等全ての木質材料や麻等の天然繊維を

挙げることができる。特に、前記原料として、吸水性の高い檜や杉等の針葉樹を例えば50mm以下のサイズにチップ化した木質チップを用いるのが好ましい。さらに、前記木質チップの他に、竹、おが屑、籾殻、椰子、ビンロウジュ、ジュート、藁、ミカンやリンゴの皮、ミカンやリンゴの搾りかす等の農産廃棄物を用いてもよい。また、植物体の中で特に通道組織(道管、仮道管または師管)を有する部分が好ましい。

[0031] 具体的には、前記金属塩化物として $\text{CaCl}_2$ または $\text{BaCl}_2$ が挙げられる(請求項8)。

[0032] そして、上記請求項1～8のいずれの発明においても、前記原料の炭化温度は、400℃～1000℃であることが好ましい。これは、炭化処理温度が400℃を下回ると微細孔が発達せず吸着材としての性能が劣り、前記温度が1000℃を超えると炭素化が進みすぎることにより吸着特性が得られないためである。なお、炭化処理温度としてより好ましくは500℃～900℃であり、最も好ましいのは約600℃～800℃である。

[0033] 請求項9に記載の陰イオン吸着炭素材料は、請求項1～8のいずれかに記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法により製造してなることを特徴としている。

[0034] また、この発明の陰イオン吸着炭素材料が、陰イオンを吸着した請求項9に記載の陰イオン吸着炭素材料から、吸着した陰イオンが除去されるとともに、次の吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを前記除去した陰イオンに替えて結合させてなっていることもよい(請求項10)。ここで、この発明の陰イオン吸着炭素材料が吸着可能な陰イオンは、炭素材料の微細孔壁表面に予め結合させてある陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンであり、当然、前記炭素材料の微細孔壁表面の官能基に予め金属イオンを介してまたは直接結合させてある陰イオン以外の陰イオンである。

[0035] 請求項11に記載の陰イオン吸着炭素材料の製造装置は、植物からなる原料を炭化する炭化手段と、この炭化手段で生成した炭化物を酸溶液に接触させる手段とを備えてなることを特徴とする。

この場合、炭化手段として、炭化温度を設定可能な炭化炉が用いられる。また、炭化手段で生成した炭化物を酸溶液に接触させる手段としては、酸溶液を収容する耐酸性のタンク等公知のものが用いられる。

また、請求項12に記載の陰イオン吸着炭素材料の製造装置は、植物からなる原料をカルシウムイオンを含む溶液に接触させる手段と、接触後の前記原料を炭化する



炭化手段と、この炭化手段で生成した炭化物を酸溶液に接触させる手段とを備えてなることを特徴とする。

この場合、植物からなる原料をカルシウムイオンを含む溶液に接触させる手段として、タンク等公知のものが用いられる。また、炭化手段として、炭化温度を設定可能な炭化炉が用いられる。また、炭化手段で生成した炭化物を酸溶液に接触させる手段としては、酸溶液を収容する耐酸性のタンク等公知のものが用いられる。

[0036] カルシウムイオンを含む溶液を前記植物からなる原料に接触させる方法(手段)としては、カルシウムイオンを含む溶液の滴下、塗布、吹付け、噴霧などが可能であるが、前記原料をカルシウムイオンを含む溶液に浸漬させることが最も効率的である。また、酸溶液を炭化物に接触させる方法(手段)としては、酸溶液の滴下、塗布、吹付け、噴霧などが可能であるが、炭化物を酸溶液に浸漬させることが最も効率的である。

[0037] 請求項11に記載の発明によると、植物からなる原料を炭化させた後、その炭化物を酸溶液に接触させることで植物の炭化物の微細孔壁に形成された官能基に、また、請求項12に記載の発明によると、カルシウムイオンを含む溶液に接触させた植物からなる原料を炭化させた後、その炭化物を酸溶液に接触させることで炭化物の微細孔壁から引出して形成した官能基に、直接またはカルシウムイオンを介して、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させることができる。

[0038] 請求項11または12に記載の陰イオン吸着炭素材料の製造装置において、炭化手段が、植物からなる原料の炭化物の内部に微細孔が形成され、かつ、その微細孔壁に多数の官能基が形成されるように炭化できるものであるとともに、酸溶液に接触させる手段が、前記官能基に、直接またはカルシウムイオンを介して、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させることができるものであってもよい(請求項13)。

[0039] 本発明者らは、鋭意研究の結果、炭化の過程で、温度及び時間を制御することにより炭化物の官能基をより多く生成させることができることを見出した。つまり、請求項11に記載の発明のように、前記原料にカルシウムを導入しない場合は、炭化の際の加熱温度による炭化物の官能基の生成量の差は少ない。一方、請求項12に記載の

発明のように、前記原料に予めカルシウムを導入してある場合は、約650℃～750℃の炭化温度を例えば1時間持続させた後自然冷却させる場合の方が、約600℃および約800℃の炭化温度を1時間持続させた後自然冷却させる場合に比して、より多くの官能基が形成できることを本発明者らは確認した。

[0040] 特にカルシウムを導入した場合、電子顕微鏡で観察すると、上記のように約650℃～750℃の炭化温度で炭化させた炭化物ではカルシウム化合物の微粒子が前記炭化物の微細孔壁面に半ば析出して均一に分散している様子が観察された。一方、約600℃の炭化温度では、カルシウム化合物の微粒子の前記微細孔壁面への析出が十分行われていない様子が観察された。また、約800℃の炭化温度では、カルシウム化合物の微粒子の前記微細孔壁面への析出は見られるものの、欠落が多くなっている様子が観察された。このように、カルシウムが炭化物の前記微細孔壁面から官能基をできるだけ多く引出すために必要な炭化温度として約650℃～750℃を挙げることができる。

[0041] この発明の酸溶液としては、HCl,  $H_2SO_4$  等の製造時の排水処理に問題のない酸溶液を挙げることができる。酸溶液の濃度は、0.01mol/L以上、すなわち、0.01mol/L～20mol/Lであり、0.1mol/L～10mol/Lが好ましい。0.01mol/Lを下回る濃度では、十分な効果が得られないという不都合が生じる。尚、酸溶液としては、吸着対象陰イオンとイオン交換可能な陰イオンを含むものが望ましいが、炭化前に植物からなる材料を接触させる溶液中に、吸着対象陰イオンとイオン交換可能な陰イオンを含む場合はこの限りではない。

[0042] 請求項11に記載の発明では、植物からなる原料を炭化手段によって炭化してなる炭化物の微細孔壁に例えばHCl溶液等の酸溶液を接触させることで、植物の炭化物の微細孔壁面に形成された官能基に、吸着対象の例えば硝酸性窒素や亜硝酸性窒素等の陰イオンとイオン交換が可能な例えば塩化物イオン等の陰イオンを結合させることができる。これは、炭化物を例えばHCl溶液に接触させると、炭化物の微細孔壁表面の官能基にHCl溶液中の塩化物イオンが結合して、当該官能基に塩化物イオンが結合している酸処理木炭S〔図1参照〕が得られると考えられる。

[0043] 更に、請求項12に記載の発明では、植物からなる原料をカルシウムイオンを含む

溶液に接触させた後炭化してなる炭化物の微細孔壁に例えばHCl溶液等の酸溶液を接触させることで、前記微細孔壁から引出した官能基に、直接またはカルシウムイオンを介して、吸着対象とする例えば硝酸性窒素や亜硝酸性窒素等の陰イオンとイオン交換が可能な例えば塩化物イオン等の陰イオンを結合させることができる。これは、例えば前記Ca炭31を例えばHCl溶液H〔図9(A)参照〕に浸漬させると、Ca炭31の微細孔壁表面の官能基に結合したカルシウムイオンおよび前記官能基に〔図9(B)参照〕、塩化物イオンが結合して〔図9(C)参照〕、当該官能基に塩化物イオンがカルシウムイオンを介してまたは直接結合している酸処理Ca炭32〔図9(D)参照〕が得られると考えられる。

また、この酸処理は酸溶液に浸漬させるのが効率がよいが、減圧下で行うのが好ましく、1330Pa～13.3Paの圧力範囲で行うのが好ましい。

[0044] 請求項14に記載の陰イオン吸着炭素材料の製造装置は、金属塩化物を含む溶液に接触させた植物からなる原料を炭化する炭化手段を有することを特徴としている。この場合、炭化手段として、炭化温度を設定可能な炭化炉が用いられている。

[0045] 請求項15に記載の陰イオン吸着炭素材料の製造装置は、植物からなる原料を金属塩化物を含む溶液に接触させる手段と、接触後の前記原料を炭化する炭化手段を有することを特徴としている。この場合、炭化手段として、炭化温度を設定可能な炭化炉が用いられている。また、金属塩化物を含む溶液を前記植物からなる原料に接触させる手段としては、前記溶液の滴下手段、塗布手段、吹付け手段、噴霧手段なども考えられるが、前記原料を前記溶液に浸漬させる浸漬手段が最も効率的である。

[0046] 前記原料に予め金属塩化物を含む溶液を接触させてある場合には、請求項14に示すように、陰イオン吸着炭素材料の製造装置に、金属塩化物を含む溶液に原料を接触させる手段を必要としないが、請求項15のように、陰イオン吸着炭素材料の製造装置が金属塩化物を含む溶液に原料を接触させる手段を有する場合には、任意の植物からなる原料を使用することができる。

[0047] また、前記炭化物内に結合される金属塩化物とは、炭化物内に単に付着している金属塩化物を除く金属塩化物であり、炭化物内に結合しているため、水や酸で洗い

流した後に溶解せずに残留する金属塩化物をいう。そして、金属塩化物の含有量は2%を下回ると陰イオン吸着能が劣り、25%を上回っても陰イオン吸着能は向上しない傾向がある。したがって、炭化物内に結合される金属塩化物を灰分として2%～25%含有させることが望ましい。

[0048] 請求項14, 15に記載の炭化手段が、植物からなる原料を炭化して、その内部に微細孔を形成し、その微細孔壁表面に多数の官能基を引き出すと共に、この官能基に、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを、金属イオンを介してまたは直接結合させるものであってもよい(請求項16)。なお、陰イオン吸着炭素材料が吸着可能な陰イオンは、炭素材料の微細孔壁表面に予め結合させてある陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンであり、当然、前記炭素材料の微細孔壁表面の官能基に予め金属イオンを介してまたは直接結合させてある金属塩化物に含まれる陰イオン以外の陰イオンである。

[0049] 前記炭化手段で生成した炭化物を水および／または酸溶液に接触させることにより、炭化物に付着した余分な金属塩化物の結晶を除去し、陰イオンの吸着能を高める手段を備えてなってもよい(請求項17)。なお、水および／または酸を前記炭化物に接触させる方法としては、水および／または酸の滴下、塗布、吹付け、噴霧などが可能であるが、前記炭化物を水および／または酸に浸漬させることが最も効率的である。

[0050] 陰イオン吸着炭素材料を得るための中間体を乾燥する乾燥エリアを備え、この乾燥エリアで炭化手段の排熱を利用して前記中間体を乾燥するように構成してあってもよい(請求項18)。

[0051] 請求項11～18のいずれの発明においても、前記炭化手段による炭化温度が400℃～1000℃であってもよい。なお、この炭化温度は好ましくは500℃～900℃であり、最も好ましいのは650℃～750℃である。

[0052] 特に金属塩化物として $\text{CaCl}_2$ を用いた場合には、電子顕微鏡で観察すると、炭化手段が特に約650℃～750℃の炭化温度を1時間持続させた後に自然冷却させるものであるときにより多くの官能基を形成でき、金属塩化物の微粒子が炭化物の微細孔壁面に半ば析出するように均一に分散させることができることを知見するに至った。

## 発明の効果

- [0053] 請求項1～3に係る発明では、植物からなる原料にカルシウムイオンを含む溶液を接触させた後炭化し、続いて、酸溶液を接触させる、または、カルシウムイオンを含む溶液を接触させた植物からなる原料を炭化し、その炭化物に酸溶液を接触させる、または、カルシウムイオンを含む溶液を接触させた植物からなる原料を炭化した炭化物に、酸溶液を接触させるので、炭化温度を適宜に設定すると、陰イオン交換樹脂と同等あるいは陰イオン交換樹脂よりも優れた陰イオン吸着特性を持つ陰イオン吸着炭素材料を得ることができる。また、前記陰イオン吸着炭素材料の製造方法によって製造される陰イオン吸着炭素材料は植物からなる原料を主体としており、環境にやさしいものとなっている。
- [0054] 請求項4～8に係る発明では、陰イオン交換樹脂と同等あるいはそれ以上に優れた陰イオン吸着特性を持つ陰イオン吸着炭素材料を得ることができる。さらに、この陰イオン吸着炭素材料は植物からなる原料を主体としており、環境にやさしいものとなっている。
- [0055] また、請求項9に係る発明では、繰り返し再生使用することができる陰イオン吸着炭素材料が得られる。
- [0056] また、請求項10に記載したように、前記陰イオン吸着炭素材料から、吸着した陰イオンが除去されるとともに、次の吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを前記除去した陰イオンに替えて結合させることで、前記陰イオン吸着炭素材料を繰り返し再生使用することができる。
- [0057] 請求項11に係る発明では、植物からなる原料を炭化する炭化手段と、この炭化手段で生成した炭化物を酸溶液に接触させる手段とを備えているので、炭化物の微細孔壁に酸溶液を接触させることができ、前記微細孔壁に形成された官能基に、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させることができる。
- [0058] また、請求項12に係る発明では、植物からなる原料をカルシウムイオンを含む溶液に接触させる手段と、接触後の前記原料を炭化する炭化手段と、この炭化手段で生成した炭化物を酸溶液に接触させる手段とを備えているので、炭化物の微細孔壁に

酸溶液を接触させることができ、前記微細孔壁から引出して形成した官能基に、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを直接またはカルシウムイオンを介して結合させることができる。

[0059] そのため、植物からなる原料を炭化した後塩化鉄溶液に浸漬させる場合のように、Feの排水処理の問題が生じることなく、陰イオン吸着能を持つ陰イオン吸着炭素材料を得ることができる。

[0060] そして、この発明では、植物からなる原料をカルシウムイオンを含む溶液に接触させた後炭化する場合、炭化温度を適宜に設定すると、陰イオン交換樹脂と同等あるいは陰イオン交換樹脂よりも優れた陰イオン吸着特性を持つ陰イオン吸着炭素材料を得ることができる。

[0061] 請求項13に係る発明では、植物からなる原料の炭化によって、その内部に微細孔が形成され、この微細孔壁に多数の官能基が形成されるので、この官能基に、直接またはカルシウムイオンを介して、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させることができるものであるから、炭化物の陰イオンの吸着能力を効率的に引き上げることができる。

[0062] 請求項14、15に係る発明の陰イオン吸着炭素材料の製造装置によって形成される陰イオン吸着炭素材料は、炭化物内に含有する金属塩化物の塩化物イオンが陰イオン交換能を発現するため、炭化物は陰イオン吸着炭素材料として機能するのである。

[0063] 前記炭化手段が、植物からなる原料を炭化して、その内部に微細孔を形成し、その微細孔壁表面に多数の官能基を引き出すと共に、この官能基に、吸着対象の陰イオン（例えば $\text{NO}_3^-$ ）とイオン交換が可能な陰イオン（例えば $\text{Cl}^-$ ）を、金属イオンを介してまたは直接結合させるものである場合（請求項16）には、金属塩化物を接触させた植物からなる原料の炭化によって、陰イオンの吸着能力を効率的に引き上げることができる。

[0064] 前記炭化手段で生成した炭化物を水および／または酸溶液に接触させることにより、炭化物に付着した余分な金属塩化物の結晶を除去し、陰イオンの吸着能を高める手段を備えてなる場合（請求項17）には、陰イオン吸着炭素材料の陰イオンの吸着

能力を更に高めることができるので好ましい。

- [0065] 陰イオン吸着炭素材料を得るための中間体を乾燥する乾燥エリアを備え、この乾燥エリアで炭化手段の排熱を利用して前記中間体を乾燥するように構成してある場合(請求項18)には、この中間体を炭化するときに必要な加熱時間を短くすることができる。また、炭化物からなる中間体を水および／または酸溶液に接触させた場合にも、これを乾燥させることにより、軽量で取扱い容易な陰イオン吸着炭素材料を得ることができる。なお、乾燥エリアでは排熱を利用して乾燥を行なうので、エネルギーを効率よく用いることができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0066] [図1]第1の実施形態を示す全体構成説明図である。
- [図2]上記実施形態における製造工程の全体を示す図である。
- [図3]第2の実施形態を示す全体構成説明図である。
- [図4]第2の実施形態における製造工程の全体を示す図である。
- [図5]第1, 2の実施形態によって得られる陰イオン吸着炭素材料の硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の吸着試験における各吸着量を示す図である。
- [図6]第1, 2の実施形態によって得られる陰イオン吸着炭素材料のフッ化物イオンの吸着試験における各吸着量を示す図である。
- [図7]第2の実施形態において植物からなる原料をカルシウムイオンを含む溶液に接触させる工程を示す図である。
- [図8]第2の実施形態において接触後の前記原料を炭化する工程を示す図である。
- [図9]第2の実施形態において炭化手段で生成した炭化物を酸溶液に接触させる工程を示す図である。
- [図10]第2の実施形態によって得られる陰イオン吸着炭素材料の硝酸イオン吸着のメカニズムを示す図である。
- [図11]この発明の第3の実施形態に係る陰イオン吸着炭素材料を製造する装置の構成を概略的に示す説明図である。
- [図12](A)は、陰イオン吸着炭素材料の一例を示す図、(B)は、前記陰イオン吸着炭素材料の加工例を示す図である。

[図13]前記製造装置を用いて前記炭素材料を製造する工程の一例を示す図である。

[図14](A)～(C)は、図13におけるステップS2の工程の詳細を示す図である。

[図15](A)～(C)は、図13におけるステップS4の工程の詳細を示す図である。

[図16](A)～(C)は、図13におけるステップS5の工程の詳細を示す図である。

[図17](A)～(D)は、上記実施形態における硝酸イオン吸着の詳細を示す図、(E)は、再生後の炭素材料を示す図である。

[図18]前記炭素材料および比較材料の硝酸性窒素・亜硝酸性窒素の吸着量の比較結果を示すグラフである。

[図19]ステップS2における $\text{CaCl}_2$  溶液の濃度を変えて作成された炭素材料およびHCl処理して得られた炭素材料の硝酸性窒素の各吸着量を示すグラフである。

[図20]前記炭素材料および比較材料のフッ化物イオンの吸着量の比較結果を示すグラフである。

#### 符号の説明

[0067]	1	炭化手段
	2	植物からなる原料
	3	炭化物を酸溶液に接触させる手段
	10	金属塩化物を含む溶液に接触させる手段
	12, 24	乾燥エリア
	22	陰イオンの吸着能を高める手段
	A, 31, 36	炭化物(中間体)
	C	カルシウムイオンを含む溶液
	H	酸溶液
	M	金属塩化物を含む溶液
	S, 30, 32, 35, 37	中間体

#### 発明を実施するための最良の形態

[0068] 以下、この発明の実施形態を、図を参照しながら説明する。なお、それによってこの発明は限定されるものではない。



[0069] 図1、図2は、この発明の第1の実施形態を示す。

図1、図2において、1は、麻等の天然繊維や木材等の植物性の木質材料(植物からなる原料の一例)2を賦活せずに炭化する炭化炉(植物からなる原料を炭化する炭化手段の一例)である。前記原料2としては例えば木質チップが用いられる。この木質チップは、例えば吸水性の高いヒノキ、スギ等の針葉樹を例えば10mm以下のサイズにチップ化したものである。

[0070] 3は、炭化手段1で生成した炭化物を酸溶液に接触させる酸処理装置で、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 等の酸溶液Hを収容してある容器4の内部に攪拌羽根5を有する。この酸溶液Hの濃度は、例えば5mol/Lである。酸処理装置3は、炭化炉1で得られたチップ状の木炭Aを酸処理するためのものである。そして、(1)酸処理後ただちに使用できる酸処理木炭(中間体の一例)Sはそのまま使用される。また、(2)必要に応じて、酸処理後に前記木炭Sをアルカリで中和してもよく、この場合、(3)中和した酸処理木炭Sを、必要に応じて水洗いしてもよい。

[0071] 6は、乾燥機で、酸処理後の酸処理木炭Sまたは酸処理・中和・水洗後の酸処理木炭Sを、炭化炉廃熱を利用して乾燥させる。なお、湿潤状態で使用される場合は乾燥を省略してもよい。6a(図2参照)は、乾燥した酸処理木炭Sを加工する加工部である。7は、この乾燥処理された酸処理木炭Sがペレット化された製品、8は、乾燥処理された酸処理木炭Sを粉砕して成形された製品である。なお、製品の加工は、用途によって使い分けられる。また、製品7、8以外の製品として、乾燥処理された酸処理木炭Sを例えば不織布へ添着してなるものを挙げることができる。

[0072] 図3、図4は、この発明の第2の実施形態を示す。

図3、図4において、陰イオン吸着炭素材料の一例である酸処理Ca炭32は、麻等の天然繊維や木材等の植物性の木質材料(植物からなる原料の一例)2をCa導入装置(植物からなる原料にカルシウムイオンを含む溶液を接触させる手段の一例)9に用意されているカルシウムイオンを含む溶液(例えば石灰水C)に浸漬した後乾燥機12で乾燥させ、続いて、炭化炉(炭化手段の一例)1で賦活せずに炭化し、その後、炭化手段1で生成した炭化物を酸溶液に接触させる酸処理装置3で $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 等の酸溶液Hに浸漬させ、更に、乾燥機6で乾燥させ、加工部6aにて加工すること

により得られる。

- [0073] この実施形態では、前記植物からなる原料(以下、単に原料という)2として木質チップを用いている。この木質チップは、例えば吸水性の高いヒノキ、スギ等の針葉樹を例えば10mm以下のサイズにチップ化したものである。前記Ca導入装置9は、木質チップ2にCaを導入する装置であり、木質チップ2が浸漬されるカルシウムイオンを含む溶液が収容された容器10を備えている。この実施形態では石灰水Cに木質チップ2を浸漬しており、所定濃度(例えば5重量%)の石灰水Cに木質チップ2を浸漬した後容器10から取り出すことでCaが導入されたCa導入チップ(中間体の一例)30が得られる。この場合、溶液を木質チップ2へ充分染み込ませるため、或いはカルシウムイオンを木質チップ2の成分と充分反応させるために、木質チップ浸漬中に、容器10の内部に設けた攪拌羽根10aを駆動させるのが好ましい。
- [0074] 得られたCa導入チップ30を前記乾燥機12で乾燥する。この実施形態では、乾燥機12は、Ca導入チップ30を炭化炉排熱を利用して乾燥させる。なお、石灰乳を用いた方が処理効率がよい。また、石灰水Cや石灰乳に代えて、塩化カルシウム溶液や酢酸カルシウム溶液を用いることもできる。
- [0075] 乾燥させたCa導入チップ30は炭化炉1で炭化され、チップ状のCa炭(炭化物からなる中間体の一例)31が得られる。この実施形態においては炭化条件は、炭化温度が650℃～750℃である。
- [0076] 前記酸処理装置3は、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 等の酸溶液Hを収容してある容器4を備えており、この容器4の内部に攪拌羽根5が設けられている。この酸溶液Hの濃度は、例えば5mol/Lである。前記酸処理装置3は、炭化炉1で得られたチップ状のCa炭31を酸処理して酸処理Ca炭32を得るためのものである。そして、Ca炭31の表面の炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )が酸によって溶解するのを促進させるとともに、塩化物イオンおよびカルシウムイオンを前記Ca炭31の表面の官能基と充分反応させるために、容器4の内部に設けた攪拌羽根5を駆動させるのが好ましい。得られた酸処理Ca炭(炭化物からなる中間体の一例)32を前記乾燥機6で乾燥する。この実施形態では、乾燥機6は、酸処理Ca炭32を炭化炉排熱を利用して乾燥させる。
- [0077] そして、(1)酸処理・乾燥後ただちに使用できる酸処理Ca炭32は陰イオン吸着炭

素材料としてそのまま製品に加工される。また、(2)必要に応じて、酸処理後に酸処理Ca炭32をアルカリで中和してもよく、この場合、(3)中和した酸処理Ca炭を、必要に応じて水洗いしてもよい。なお、湿潤状態で使用される場合は乾燥を省略してもよい。

[0078] 7'は、酸処理Ca炭32がペレット化された製品、8'は、酸処理Ca炭32を粉砕して成形された製品である。なお、製品の加工は、下記に示すように、用途によって使い分けられている。また、製品7'、8'以外の製品として、酸処理Ca炭32を例えば不織布へ添着してなるものを挙げるができる。なお、Ca導入チップ30及びCa炭31は、それぞれ別の工場で作成される場合もあり、この場合は、それぞれ上記実施形態の途中の工程から酸処理Ca炭32を製造すればよい。また、酸処理Ca炭32は、加工を施さずにそのままの形状で使用することもできる。

[0079] 《硝酸性窒素、亜硝酸性窒素吸着試験》

〔試験方法〕

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の硝酸溶液及び亜硝酸溶液50ml(ミリリットル)(標準液)をそれぞれ五つ用意し、

- (1)木質チップ2を700℃で炭化させた比較例に用いる木炭200mg(単に木炭という)
- (2)木質チップ2を700℃で炭化させた木炭を1mol/Lの $\text{FeCl}_3$ 溶液に浸漬させた後、水洗いした比較例に用いる塩化鉄木炭200mg、
- (3)前記木質チップ2を700℃で炭化させた木炭を5mol/LのHCl溶液に浸漬させた後、水洗いした酸処理木炭200mg、
- (4)木質チップ2を5重量%の石灰水に浸漬した後700℃で炭化させた木炭を5mol/LのHCl溶液に浸漬させた酸処理Ca炭32(陰イオン吸着炭素材料)200mg、
- (5)比較例に用いる陰イオン交換樹脂200mgの五つのサンプルを、それぞれ対応する標準液に入れ、例えば200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、前記硝酸溶液及び亜硝酸溶液中の硝酸性窒素の濃度及び亜硝酸性窒素の濃度をそれぞれ測定し、吸着量を計算した。

[0080] 〔結果〕

図5は、上記各サンプルの硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素吸着能の比較を表す。

(1)の700℃炭化の木炭は、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素をほとんど吸着しないのに対して、(2)の塩化鉄木炭は、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素をそれぞれ2.75mg/g及び2.35mg/g吸着した。また、(3)の酸処理木炭Sは、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素をそれぞれ2.50mg/g及び2.20mg/g吸着した。(5)の陰イオン交換樹脂は、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素をそれぞれ10.80mg/g及び10.00mg/g吸着した。

一方、木質チップ2を石灰水Cに浸漬した後炭化し、続いて、HCl溶液に浸漬させてなる(4)の酸処理Ca炭32は、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素をそれぞれ10.75mg/g及び9.80mg/g吸着し、(5)の陰イオン交換樹脂と同等以上の吸着能力を示した。

そして、前記酸処理Ca炭32が例えば硝酸イオンを吸着するメカニズムは、以下のよう考えられる。図10(A)に示すように、例えば酸処理Ca炭32(陰イオン吸着炭素材料)を硝酸溶液Lに漬けると、酸処理Ca炭32の微細孔壁表面にカルシウムイオンを介してまたは直接官能基に結合した塩化物イオン[図10(B)参照]と硝酸溶液L中の硝酸イオンが交換され[図10(C)参照]、硝酸イオンが酸処理Ca炭32に吸着される[図10(D)参照]。図10(E)は、図10(D)に示す酸処理Ca炭32をKCl(またはNaCl)溶液に漬けたときの変化を示す。すなわち、吸着された硝酸イオンはKCl(またはNaCl)溶液で再度、塩化物イオンと硝酸イオンを交換させて再生可能となる。以下、この再生試験について説明する。

#### [0081] 《再生試験》

##### [試験方法]

前記硝酸性窒素吸着試験を行った後の酸処理木炭Sまたは酸処理Ca炭32の試料を1mol/LのKCl(またはNaCl)溶液で洗浄し、さらに水洗いした。続いて、標準液を交換して硝酸性窒素濃度の標準液が50mg/Lの硝酸溶液50ml(ミリリットル)を用意し、水洗いした200mgの前記試料の一回目の再生試験を行った。すなわち、前記試料を硝酸溶液に入れ、例えば200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、前記硝酸溶液中の硝酸性窒素濃度を測定し、吸着量を計算する一回目の再生試験

を前記試料を用いて行った。

次に、一回目の再生試験で用いた前記試料を1mol/LのKCl(またはNaCl)溶液で洗浄し、さらに水洗いした。続いて、標準液を交換して硝酸性窒素濃度が50mg/Lの硝酸溶液50ml(ミリリットル)を用意し、前記水洗いした200mgの前記試料の再生試験を行った。すなわち、前記試料を、硝酸溶液50ml(ミリリットル)に入れ、例えば200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、前記硝酸溶液中の硝酸性窒素濃度を測定し、吸着量を計算する二回目の再生試験を前記試料を用いて行った。この処理をあと二回繰り返した。

[0082]   〔結果〕

酸処理木炭Sによる硝酸性窒素の吸着量

初回…2. 5mg/g

再生一回目…2. 5mg/g

再生二回目…2. 4mg/g

再生三回目…2. 5mg/g

酸処理Ca炭32による硝酸性窒素の吸着量

初回…10. 8mg/g

再生一回目…10. 6mg/g

再生二回目…10. 9mg/g

再生三回目…10. 7mg/g

以上のことから、使用した前記酸処理木炭S及び酸処理Ca炭32をそれぞれ濃いKCl(またはNaCl)溶液で洗浄し、さらに水洗いすることにより、再生することが分かった。すなわち、硝酸性窒素吸着試験で硝酸性窒素(陰イオン)を吸着した酸処理木炭S及び酸処理Ca炭(陰イオン吸着炭素材料)32をそれぞれ、KCl(またはNaCl)溶液で洗浄し、さらに水洗いすることにより、硝酸性窒素吸着試験で吸着した硝酸性窒素(陰イオン)が除去されて、除去された硝酸性窒素(陰イオン)に替えてCl<sup>-</sup>を結合させることにより、酸処理木炭S及び酸処理Ca炭32(陰イオン吸着炭素材料)がそれぞれ再生することが分かった。つまり、一度使用した酸処理木炭S及び酸処理Ca炭32(陰イオン吸着炭素材料)をそれぞれ使用後にその都度洗浄と水洗いを行うこと

により、複数回使用できることが確認された。なお、亜硝酸性窒素を吸着した場合でも、陰イオン吸着炭素材料として酸処理木炭S及び酸処理Ca炭をそれぞれ使用しても、再生する原理は同じである。

[0083] 《フッ化物イオン吸着試験》

〔試験方法〕

フッ化物イオン濃度が50mg/Lの溶液50ml(ミリリットル)(標準液)を用意し、

(1)木質チップ2を700℃で炭化させた比較例に用いる木炭100mg(単に木炭という)、

(2)木質チップ2を700℃で炭化させた木炭を1mol/Lの $\text{FeCl}_3$ 溶液に浸漬させた後、水洗いした比較例に用いる塩化鉄木炭100mg、

(3)前記木質チップ2を700℃で炭化させた木炭を5mol/LのHCl溶液に浸漬させた後、水洗いした酸処理木炭100mg、

(4)木質チップ2を5重量%の石灰水に浸漬した後700℃で炭化させた木炭を5mol/LのHCl溶液に浸漬させた陰イオン吸着炭素材料(以下、酸処理Ca炭32という)100mg、

(5)比較例に用いる陰イオン交換樹脂100mgの五つのサンプルを、それぞれ対応する標準液に入れ、例えば200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、前記溶液中のフッ化物イオン濃度をそれぞれ測定し、吸着量を計算した。

[0084] 〔結果〕

図6は、上記各サンプルのフッ化物イオン吸着能の比較を表す。

(1)の700℃炭化の木炭は、フッ化物イオンをほとんど吸着しないのに対して、(2)の塩化鉄木炭は、7.50mg/gのフッ化物イオンを吸着した。また、(3)の酸処理木炭Sは、5.00mg/gのフッ化物イオンを吸着した。(5)の陰イオン交換樹脂は、8.50mg/gのフッ化物イオンを吸着した。

一方、木質チップ2を石灰水に浸漬した後炭化し、続いて、HCl溶液に浸漬させてなる(4)の酸処理Ca炭32は、19.00mg/gのフッ化物イオンを吸着し、(5)の陰イオン交換樹脂を大きく越える吸着能力を示した。

[0085] 《再生試験》

## 〔試験方法〕

次に、前記フッ素吸着試験を行った後の酸処理木炭Sまたは酸処理Ca炭32の試料を1mol/Lの塩酸(または硫酸)で洗浄し、さらに水洗いした。続いて、標準液を交換してフッ化物イオン濃度が50mg/Lの溶液50ml(ミリリットル)を用意し、前記水洗いした200mgの前記試料の一回目の再生試験を行った。すなわち、前記試料を前記溶液に入れ、例えば200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、前記溶液中のフッ化物イオン濃度を測定し、吸着量を計算する一回目の再生試験を前記試料を用いて行った。次に、一回目の再生試験で用いた前記試料を1mol/Lの塩酸(または硫酸)で洗浄し、さらに水洗いした。続いて、標準液を交換してフッ化物イオン濃度が50mg/Lの前記溶液50ml(ミリリットル)を用意し、前記水洗いした200mgの前記試料の再生試験を行った。すなわち、前記試料を、前記溶液50ml(ミリリットル)に入れ、例えば200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、前記溶液中のフッ化物イオン濃度を測定し、吸着量を計算する二回目の再生試験を前記試料を用いて行った。この処理をあと二回繰り返した。

## [0086] 〔結果〕

酸処理木炭Sによるフッ化物イオンの吸着量

初回…2.5mg/g

再生一回目…2.5mg/g

再生二回目…2.4mg/g

再生三回目…2.5mg/g

酸処理Ca炭32によるフッ化物イオンの吸着量

初回…18.7mg/g

再生一回目…18.2mg/g

再生二回目…18.9mg/g

再生三回目…18.6mg/g

以上のことから、使用した前記酸処理木炭S及び酸処理Ca炭32をそれぞれ濃い塩酸(または硫酸)で洗浄し、さらに水洗いすることにより、再生することが分かった。すなわち、フッ素吸着試験でフッ化物イオン(陰イオン)を吸着した酸処理木炭S及び

酸処理Ca炭32(陰イオン吸着炭素材料)をそれぞれ、塩酸(または硫酸)で洗浄し、さらに水洗いすることにより、フッ化物イオン吸着試験で吸着したフッ化物イオン(陰イオン)が除去されて、除去されたフッ化物イオン(陰イオン)に替えて $\text{Cl}^-$ (または $\text{SO}_4^{2-}$ )を結合させることにより、酸処理木炭S及び酸処理Ca炭32(陰イオン吸着炭素材料)がそれぞれ再生することが分かった。つまり、一度使用した酸処理木炭S及び酸処理Ca炭32(陰イオン吸着炭素材料)をそれぞれ使用後にその都度洗浄と水洗いを行うことにより、複数回使用できることが確認された。

[0087] 図11～図20は、この発明の第3の実施形態を示す。図11は、この発明の第3の実施形態に係る陰イオン吸着炭素材料(以下、炭素材料という)37を製造する装置の一例を概略的に示すもので、この図において、2は原料植物で、この実施例では木質チップである。この木質チップ2は、例えば、吸水性の高い檜や杉等の針葉樹を50mm以下の適宜のサイズにチップ化したものである。

[0088] そして、前記木質チップ2は、適宜濃度の金属塩化物溶液(この実施の形態では $\text{CaCl}_2$ 溶液)Mを収容した処理槽20(金属塩化物を含む溶液に接触させる手段)に送られ、この処理槽20内において木質チップ2に対する金属塩化物(この実施の形態では $\text{CaCl}_2$ )の導入処理が行われ、金属塩化物導入チップ(中間体の一例)35が形成される。なお、20aは処理槽20内に設けられる攪拌用羽根で、モータ(図示していない)によって回転駆動され、処理槽20内の液等を攪拌する際に用いられる。なおここで、金属塩化物溶液に対して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を僅かに加えておくことが、陰イオン吸着能を向上させる上で好ましい。

[0089] 上記のようにして得られた金属塩化物導入チップ35は、乾燥機12によって乾燥処理された後、炭化処理炉1(炭化手段)に送られ、賦活せずに炭化処理される。なお、前記乾燥機12は、炭素材料37を得るための中間体としての金属塩化物導入チップ35を乾燥する乾燥エリアの一例であり、炭化処理炉1から排出される排熱を前記乾燥処理に利用するように構成されている。

[0090] 前記炭化処理炉1の内部には、適宜の熱源21によって加熱される炭化炉本体1aが収容されている。そして、金属塩化物導入チップ35は、導入部1bを経て前記炭化炉本体1a内に供給され、適宜の温度(後述する)および適宜の時間(後述する)の加



熱により炭化されて炭化物となり、この炭化物が中間体の一例である炭素材料36として排出部1cから炭化炉本体1a外に排出される。

[0091] その後、前記炭素材料36は、水またはHCl溶液(塩酸)Hを収容した処理槽22(陰イオンの吸着能を高める手段)に送られ、この処理槽22内において炭素材料36の水またはHCl溶液Hに対する接触(浸漬)処理が行われる。なお、23は処理槽22内に設けられる攪拌用羽根で、モータ(図示していない)によって回転駆動され、処理槽22内の液等を攪拌する際に用いられる。酸への接触処理を行った後に水への接触処理を行うこともあり、またその逆の手順で行ってもよい。

[0092] 続いて、水またはHCl溶液Hに浸漬させた炭素材料(中間体の一例)37は、乾燥機24に送られ、乾燥処理された後、適宜径の粒体(ペレット)7”や粉碎されたより細かな粉体8”に形成される。なお、前記乾燥機24は、ペレット7”や粉体8”に整粒される前の中間体としての炭素材料37を乾燥する乾燥エリアの一例であり、炭化処理炉1から排出される排熱を前記乾燥処理に利用するように構成されている。

[0093] なお、図12(A)には、長さが10mm程度のチップ状に形成された炭素材料37を示し、図12(B)には、前記チップ状の炭素材料37を適宜径の粒体(ペレット)7”に形成した例を示している。

[0094] 次に、図11に示した装置を用いて、原料植物2から炭素材料37を得る手順の一例を、図11および図13を参照しながら詳細に説明する。まず、檜や杉等の針葉樹を10mm以下の適宜のサイズにチップ化した木質チップ2を用意する(ステップS1)。

[0095] 続いて、前記木質チップ2を処理槽20内の1～20重量%に調整された $\text{CaCl}_2$ 溶液M内に例えば、3時間以上浸漬する。この木質チップ2の浸漬中に、攪拌羽根20aを回転させることが好ましい。これによって、 $\text{CaCl}_2$ 溶液Mが木質チップ2に染み込むことができ、木質チップ2にカルシウムイオンおよび塩化物イオンが導入された金属塩化物導入チップ35が得られる(ステップS2)。

[0096] そして、前記金属塩化物導入チップ35は、乾燥機12に送られて乾燥処理される(ステップS3)。

[0097] その後、前記木質チップ2は、炭化処理炉1の炭化炉本体1aに供給され、 $400^{\circ}\text{C}$ ～ $1000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲(この実施の形態では $700^{\circ}\text{C}$ )で1時間程度加熱され炭化処

理される(ステップS4)。これによって、炭素材料37が得られる。

[0098] 前記炭素材料37は、処理槽22に供給され、処理槽22内の0.01mol/L~11mol/L(例えば5mol/L)に調整されたHCl溶液Hに浸漬処理される(ステップS5)。この場合、攪拌羽根23を回転させるのが好ましく、これによって、炭素材料37内に残留する余分な金属塩化物( $\text{CaCl}_2$ )の結晶を除去することができるとともに、塩化物イオンをさらに付加させることができ、所望の炭素材料37が得られる。

[0099] そして、前記浸漬処理後の炭素材料37は、一般的には乾燥機24において乾燥処理される(ステップS6)。この場合、炭素材料37をそのまま乾燥機24に送るようにしてもよいが、適宜のアルカリ溶液に浸漬するなどして中和処理したり、さらには、中和処理後に水洗いしてもよい。なお、炭素材料37を湿潤状態で使用するとき、乾燥処理をしないこともある。

[0100] そして、前記乾燥処理後の炭素材料37は、チップ状のまま使用することもできるが、この実施例では適宜の加工機を用いて適直径の粒体(ペレット)7"やより細かな粉体8"に形成してある(ステップS7)。また、前記炭素材料37は、単体で使用される以外に、例えば、不織布に添着した状態で使用されることも考えられる。

[0101] なお、前記炭素材料37は、上記ステップS1からステップS7までが全て同一工場内で行われて製造されるものに限られない。例えば、他の工場等にて上記ステップS1~S7のうちのあるステップまで製造されている場合、途中のステップから始めて炭素材料37を製造すればよい。

[0102] なお、この発明は上記の実施の形態に限られず、種々に変形して実施することができる。例えば、上記実施の形態では、金属塩化物として、最も高性能な陰イオン吸着炭素材料が得られる $\text{CaCl}_2$ を挙げているが、 $\text{BaCl}_2$ や $\text{MnCl}_2$ 等でもよい。

[0103] また、上記実施の形態では、処理槽22内において炭素材料37のHCl溶液Hに対する接触処理を行っているが、HCl溶液Hに代えて水を用いてもよい。この場合、塩化物イオンの付加は行われず、炭素材料37内に残留する余分な金属塩化物の結晶を除去するのみとなる。

[0104] さらに、上記実施の形態では、金属塩化物導入チップ35を炭化処理炉1にて炭化処理して炭素材料37を得た後、処理槽22へと送っているが、処理槽22へと送らなく

てもよい。この場合、前記炭素材料37を乾燥機24に送る必要がないので、炭素材料37の製造方法は、上記ステップS5、S6が省かれたものとなる。また、この場合、炭素材料37の製造方法としては、ステップS1～S4で終了してもよいし、その後ステップS7を行ってもよい。

[0105] 次に、前記炭素材料37の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能を調べるために行った試験について説明する。硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能の試験方法および試験結果について説明すると、以下の通りである。

[0106] まず、以下に示す計七つのサンプル(1)～(7)をそれぞれ200mgずつ2組用意した。すなわち、

(1) 木質チップ2を700℃で1時間加熱し炭化させて得られた木炭

(2) 木質チップ2を700℃で1時間加熱し炭化させ、その後、1mol/Lの $\text{FeCl}_3$ 溶液に浸漬し水洗いして得られた塩化鉄木炭

(3) 陰イオン交換樹脂

(4) 木質チップ2を10重量%の $\text{BaCl}_2$ 溶液に浸漬した後700℃で1時間加熱し炭化させて得られた $\text{BaCl}_2$ 炭

(5) 木質チップ2を10重量%の $\text{BaCl}_2$ 溶液に浸漬した後700℃で1時間加熱し炭化させ、その後、5mol/LのHCl溶液に浸漬処理して得られたHCl処理 $\text{BaCl}_2$ 炭

(6) 木質チップ2を10重量%の $\text{CaCl}_2$ 溶液に浸漬した後700℃で1時間加熱し炭化させて得られた $\text{CaCl}_2$ 炭

(7) 木質チップ2を10重量%の $\text{CaCl}_2$ 溶液に浸漬した後700℃で1時間加熱し炭化させ、その後、5mol/LのHCl溶液に浸漬処理して得られたHCl処理 $\text{CaCl}_2$ 炭

の計七つのサンプルを2組用意した。なお、(4)～(7)のサンプルは上記炭素材料37に相当するものであり、(1)～(3)のサンプルは炭素材料37と比較するためのものである。

[0107] そして、一方の組の各サンプルを、硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の硝酸性窒素溶液50mL(第1標準液)に個別に投入し、また、他方の組の各サンプルを、亜硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の亜硝酸性窒素溶液50mL(第2標準液)に個別に投入した。その後、200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、第

1標準液中の硝酸性窒素の濃度および第2標準液中の亜硝酸性窒素の濃度をそれぞれ測定し、各サンプルによる硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着量を計算した。

[0108] 図18は、上記試験によって得られた各サンプルの硝酸性窒素吸着能および亜硝酸性窒素吸着能の比較結果を表す。なお、この図では、各サンプルの硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着量を一对の棒グラフで示しており、左側の棒グラフが硝酸性窒素吸着量、右側の棒グラフが亜硝酸性窒素吸着量を示している。この図に示す結果から、本発明のサンプルはいずれも高い硝酸性窒素吸着能および亜硝酸性窒素吸着能を持つことがわかる。さらに、(4)の $\text{BaCl}_2$ 炭と(5)のHCl処理 $\text{BaCl}_2$ 炭の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着量を比較し、また、(6)の $\text{CaCl}_2$ 炭と(7)のHCl処理 $\text{CaCl}_2$ 炭の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着量を比較することにより、炭素材料37の硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着能をより高めるためには、炭素材料37をHCl溶液に浸漬する処理(HCl処理)を行ったほうがよいことがわかる。しかし、HCl処理を行わなくても十分に高い硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着能を持った炭素材料37が得られ、この場合には、HCl溶液の接触処理を行わない分だけ低いコストで炭素材料37を製造することができる。

[0109] ここで、前記炭素材料37が例えば硝酸イオンを吸着するのは、図17(A)に示すように、炭素材料( $\text{CaCl}_2$ 炭)37を硝酸溶液Lに浸漬すると、炭素材料37の表面の官能基にカルシウムイオンを介してまたは直接結合された塩化物イオン(同図(B)参照)と硝酸溶液L中の硝酸イオンが交換され(同図(C)参照)、硝酸イオンが炭素材料37に吸着される(同図(D)参照)からであると考えられる。

[0110] また、図17(E)は、硝酸イオンを吸着して図17(D)に示す状態となった炭素材料37を、高濃度の塩化物溶液(例えばKClやNaClの金属塩化物溶液、またはHCl溶液H)に浸漬した後の状態を示す。すなわち、炭素材料37に吸着された硝酸イオンは、塩化物溶液によって塩化物イオンと交換され、これにより炭素材料37が再生され、硝酸イオンなどの陰イオンを吸着可能な状態となる。すなわち、この発明の炭素材料37は、上記製造方法により常に新たに得られるものに限られず、前記製造方法により得られ、陰イオン(例えば硝酸イオン)を吸着した炭素材料37から、吸着した陰イ

オン(硝酸イオン)が除去されるとともに、次の吸着対象の陰イオン(例えば硝酸イオン)とイオン交換が可能な陰イオン(この実施の形態では塩化物イオン)を前記除去した陰イオン(硝酸イオン)に替えて結合させることによって得られたもの(すなわち再生されたもの)でもよい。また、上記塩化物溶液に代えて硫酸を用いた場合は、硝酸イオンは、上記塩化物イオンに代えて硫酸イオンとイオン交換されることとなる。

[0111] 次に、上記ステップS2において木質チップ2を浸漬する金属塩化物溶液( $\text{CaCl}_2$  溶液)Mの濃度が、製造後の炭素材料37の陰イオン吸着能に与える影響を調べるために行った試験について述べる。上記試験は、木質チップ2を $\text{CaCl}_2$  溶液Mに浸漬した後、 $700^\circ\text{C}$ で1時間の加熱により炭化し、水洗いして得た炭素材料37を、硝酸性窒素の濃度が $50\text{mg/L}$  ( $50\text{ppm}$ )の硝酸性窒素溶液 $50\text{mL}$  (標準液)に投入し、前記炭素材料37の硝酸性窒素の吸着能を調べたもので、前記 $\text{CaCl}_2$  溶液Mとして、濃度が1重量%、3重量%、5重量%、7重量%、10重量%、12重量%、14重量%、17重量%、20重量%のものが用いられた。なお、炭素材料37の添加量はそれぞれ $200\text{mg}$ である。また、比較のために、木質チップ2を10重量%の $\text{CaCl}_2$  溶液Mに浸漬した後、 $700^\circ\text{C}$ で1時間の加熱により炭化し、 $\text{HCl}$ 処理して得た炭素材料37を $200\text{mg}$ 用いてその硝酸性窒素の吸着能についても調べた。上記試験の結果を図19に示す。

[0112] 図19に示す結果から明らかなように、炭素材料37の陰イオン吸着能は $\text{CaCl}_2$  溶液の濃度に比例して高くなるわけではなく、コスト面等から考えれば、10重量%程度とすることが最も好ましいといえる。また、この図19に示す結果からも、炭素材料37の陰イオン吸着能をより高めるためには、炭素材料37を $\text{HCl}$ 処理したほうがよいことがわかる。

[0113] 次に、硝酸性窒素の吸着に使用された炭素材料37を $\text{KCl}$ (または $\text{NaCl}$ )溶液によって再生し、再生された炭素材料37の硝酸性窒素吸着能を調べるために行った再生試験について説明する。

[0114] まず、炭素材料37として、木質チップ2を10重量%の $\text{CaCl}_2$  溶液に浸漬した後 $700^\circ\text{C}$ で1時間加熱し炭化させて得られた $\text{CaCl}_2$  炭を $200\text{mg}$ 用意した。そして、この $\text{CaCl}_2$  炭を、硝酸性窒素の濃度が $50\text{mg/L}$  ( $50\text{ppm}$ )の硝酸性窒素溶液 $50\text{mL}$  (標

準液)に投入し、200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、前記標準液中の硝酸性窒素の濃度を測定し、前記CaCl<sub>2</sub>炭による硝酸性窒素の吸着量を計算した(初回)。

[0115] 続いて、前記CaCl<sub>2</sub>炭を1mol/LのKCl(またはNaCl)溶液で洗浄し、さらに水洗いして再生した。その後、新たに用意した標準液(すなわち、硝酸性窒素の濃度が50mg/Lの硝酸性窒素溶液50mL)に再生したCaCl<sub>2</sub>炭を投入し、200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、前記標準液中の硝酸性窒素の濃度を測定し、前記CaCl<sub>2</sub>炭による硝酸性窒素の吸着量を計算した。そして、このCaCl<sub>2</sub>炭の再生から硝酸性窒素の吸着量の計算までの処理を計3回行った(再生一回目～三回目)。

[0116] 上記再生試験の結果、すなわち、CaCl<sub>2</sub>炭による硝酸性窒素の吸着量は、

初回 …9.5mg/g

再生一回目…9.0mg/g

再生二回目…9.1mg/g

再生三回目…8.8mg/g

であった。以上のことから、硝酸性窒素の吸着に使用した炭素材料37(CaCl<sub>2</sub>炭)は、濃いKCl(またはNaCl)溶液で洗浄しさらに水洗いすれば再生することが確認された。これは、硝酸性窒素を吸着したCaCl<sub>2</sub>炭をKCl(またはNaCl)溶液で洗浄し、さらに水洗いすることにより、CaCl<sub>2</sub>炭から硝酸性窒素が除去され、この除去された硝酸性窒素に代わってCl<sup>-</sup>が官能基に結合されるためであると考えられる。また、上記再生試験の結果から、炭素材料37(CaCl<sub>2</sub>炭)は、KCl(またはNaCl)溶液を用いた洗浄と水洗いとを行うことにより再生させれば、硝酸性窒素の吸着に複数回使用することができることも確認された。なお、前記炭素材料37(CaCl<sub>2</sub>炭)を亜硝酸性窒素の吸着に使用した場合でも、再生する原理は同じである。

[0117] 次に、炭素材料37として、木質チップ2を10重量%のCaCl<sub>2</sub>溶液に浸漬した後70℃で1時間加熱し炭化させ、その後、5mol/LのHCl溶液に浸漬処理して得られたHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭を用い、このHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭について上記と同様に再生試験を行った結果を示す。

[0118] 上記再生試験の結果、すなわち、HCl処理CaCl<sub>2</sub>炭による硝酸性窒素の吸着量

は、

初回 …11. 0mg/g

再生一回目…11. 0mg/g

再生二回目…10. 8mg/g

再生三回目…10. 8mg/g

であった。以上のことから、炭化後にHCl溶液に浸漬処理して得られる炭素材料37(HCl処理CaCl<sub>2</sub>炭)についても、硝酸性窒素の吸着に使用後、濃いKCl(またはNaCl)溶液で洗浄し、さらに水洗いすることにより、再生することが確認された。また、HCl溶液への浸漬処理によって向上したHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭の硝酸性窒素吸着能は、KCl(またはNaCl)溶液を用いた洗浄と水洗いとを行ってHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭を繰り返し再生させても持続すること(向上したままであること)が確認された。

[0119] 次に、前記炭素材料37のフッ化物イオンの吸着性能を調べるために行った試験について説明する。まず、この試験を行うために、上述した硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能の試験で用いた計七つのサンプル(1)～(7)をそれぞれ50mgずつ1組用意した。そして、各サンプルを、フッ化物イオン濃度が50mg/L(50ppm)の溶液50mL(標準液)に個別に投入し、200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、標準液中のフッ化物イオンの濃度をそれぞれ測定し、各サンプルによるフッ化物イオンの吸着量を計算した。

[0120] 図20は、上記試験によって得られた各サンプルのフッ化物イオン吸着能の比較結果を表す。この図に示す結果から、本発明のサンプルはいずれも高いフッ化物イオン吸着能を持つことがわかる。さらに、(4)のBaCl<sub>2</sub>炭と(5)のHCl処理BaCl<sub>2</sub>炭のフッ化物イオンの吸着量を比較し、また、(6)のCaCl<sub>2</sub>炭と(7)のHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭のフッ化物イオンの吸着量を比較することにより、炭素材料37のフッ化物イオン吸着能をより高めるためには、炭素材料37をHCl溶液に浸漬する処理(HCl処理)を行ったほうがよいことがわかる。しかし、HCl処理を行わなくても十分に高いフッ化物イオン吸着能を持った炭素材料37が得られ、この場合には、HCl溶液の接触処理を行わない分だけ低いコストで炭素材料37を製造することができる。

[0121] 次に、フッ化物イオンの吸着に使用された炭素材料37を塩酸(または硫酸)によ

て再生し、再生された炭素材料37のフッ化物イオン吸着能を調べるために行った再生試験について説明する。

[0122] まず、炭素材料37として、木質チップ2を10重量%の $\text{CaCl}_2$  溶液に浸漬した後70 $^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱し炭化させて得られた $\text{CaCl}_2$  炭を200mg用意した。そして、この $\text{CaCl}_2$  炭を、フッ化物イオンの濃度が50mg/L (50ppm) の溶液50mL (標準液) に投入し、200rpm、20 $^{\circ}\text{C}$ の条件下で、10時間振とう後、前記標準液中のフッ化物イオンの濃度を測定し、前記 $\text{CaCl}_2$  炭によるフッ化物イオンの吸着量を計算した(初回)。

[0123] 続いて、前記 $\text{CaCl}_2$  炭を1mol/Lの塩酸(または硫酸)で洗浄し、さらに水洗いして再生した。その後、新たに用意した標準液(すなわち、フッ化物イオンの濃度が50mg/Lの溶液50mL)に再生した $\text{CaCl}_2$  炭を投入し、200rpm、20 $^{\circ}\text{C}$ の条件下で、10時間振とう後、前記標準液中のフッ化物イオンの濃度を測定し、前記 $\text{CaCl}_2$  炭によるフッ化物イオンの吸着量を計算した。そして、この $\text{CaCl}_2$  炭の再生からフッ化物イオンの吸着量の計算までの処理を計3回行った(再生一回目～三回目)。

[0124] 上記再生試験の結果、すなわち、 $\text{CaCl}_2$  炭によるフッ化物イオンの吸着量は、

初回 …22. 5mg/g

再生一回目…22. 4mg/g

再生二回目…21. 7mg/g

再生三回目…21. 9mg/g

であった。以上のことから、フッ化物イオンの吸着に使用した炭素材料37( $\text{CaCl}_2$  炭)は、濃い塩酸(または硫酸)で洗浄しさらに水洗いすれば再生することが確認された。これは、フッ化物イオンを吸着した $\text{CaCl}_2$  炭を塩酸(または硫酸)で洗浄し、さらに水洗いすることにより、 $\text{CaCl}_2$  炭からフッ化物イオンが除去され、この除去されたフッ化物イオンに代わって $\text{Cl}^-$  (または $\text{SO}_4^{2-}$ )が官能基に結合されるためであると考えられる。また、上記再生試験の結果から、炭素材料37( $\text{CaCl}_2$  炭)は、塩酸(または硫酸)を用いた洗浄と水洗いとを行うことにより再生させれば、フッ化物イオンの吸着に複数回使用することができることも確認された。

[0125] 次に、炭素材料37として、木質チップ2を10重量%の $\text{CaCl}_2$  溶液に浸漬した後70



0℃で1時間加熱し炭化させ、その後、5mol/LのHCl溶液に浸漬処理して得られたHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭を用い、このHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭について上記と同様に再生試験を行った結果を示す。

[0126] 上記再生試験の結果、すなわち、HCl処理CaCl<sub>2</sub>炭によるフッ化物イオンの吸着量は、

初回 …32.0mg/g

再生一回目…31.5mg/g

再生二回目…31.4mg/g

再生三回目…31.2mg/g

であった。以上のことから、炭化後にHCl溶液に浸漬処理して得られる炭素材料37(HCl処理CaCl<sub>2</sub>炭)についても、フッ化物イオンの吸着に使用後、塩酸(または硫酸)溶液で洗浄し、さらに水洗いすることにより、再生することが確認された。また、HCl溶液への浸漬処理によって向上したHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭のフッ化物イオン吸着能は、塩酸(または硫酸)を用いた洗浄と水洗いとを行ってHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭を繰り返し再生させても持続すること(向上したままであること)が確認された。

[0127] この発明に係る陰イオン吸着炭素材料は、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、フッ素等の陰イオンを吸着できるので、例えば、以下の用途に主として利用される。

#### (1) 下水処理用・地下水用浄化材

下水処理水や地下水に存在する亜硝酸イオンや硝酸イオンなどの硝酸性窒素成分やフッ化物イオンについては、そのほとんどが無処理のまま放出されているのが現状である。この発明の陰イオン吸着炭素材料は、安価で有効な下水処理用・地下水用浄化材とすることができる。

下水処理施設や地下水浄化施設において、例えば、適宜大の下水処理用浄化材を、下水中に泳動させたり、適宜のメッシュを有する網籠やメッシュ状袋体に収納して、被処理水と十二分に接触しうる状態に設置することにより、被処理水中に含まれる亜硝酸イオンや硝酸イオン、フッ化物イオン等の陰イオンが確実に吸着される。また、粉体状にした場合は、これを不織布に付着させるなどして用いてもよい。

[0128] (2) 排廃水処理用浄化材

化学工場、石油精製工場、鉄鋼・鋼材製造工場、製紙工場、半導体工場、産業廃棄物貯留場、繊維製造業における紡糸工場、食品工場からの廃水、畜産施設からの廃水さらには生活排水等に含まれる亜硝酸イオンや硝酸イオン、ならびに、工場廃水や各家庭、合併浄化槽、集落単位における生活排水や、ガラス、メッキ、金属精錬、金属表面処理、窯業、半導体などの電子工業、化学工業などの産業排水に含まれるフッ化物イオン等の陰イオンを吸着する安価な材料は、現在のところ少ない。この発明の陰イオン吸着炭素材料は、安価で有効な排廃水処理用浄化材とすることができる。

各家庭・合併浄化槽・集落単位における生活排水などの排廃水流路や排廃水処理槽内、または、畜産施設や各種工場からの廃水が流れる排廃水流路や排廃水処理槽内に、例えば、適宜大の下水処理用浄化材を、排廃水中に泳動させたり、適宜のメッシュを有する網籠やメッシュ状袋体に収納して、被処理水と十二分に接触しうる状態に設置することにより、被処理水中に含まれる亜硝酸イオンや硝酸イオン、フッ化物イオン等の陰イオンが確実に吸着される。また、粉体状にした場合は、これを不織布に付着させるなどして用いてもよい。

#### [0129] (3) 上水用浄化材

近年では(2)で述べた排廃水や、茶畑、ゴルフ場芝地等の施肥、農地における家畜排泄物の大量使用に起因して、亜硝酸イオンや硝酸イオンによる地下水汚染が深刻な地域が多く見られ、河川水も含めて、上水の水源として使用するときには、採取した水から硝酸性窒素成分を除去する必要がある。この発明の陰イオン吸着炭素材料は、安価で有効な上水用浄化材とすることができる。

上水場内の上水浄化設備や、河川、地下水の採取設備内、または家庭用浄水器内において、例えば、適宜大の上水用浄化材を、上水中に泳動させたり、適宜のメッシュを有する網籠やメッシュ状袋体に収納して、被処理水と十二分に接触しうる状態に設置することにより、被処理水中に含まれる亜硝酸イオンや硝酸イオン等の陰イオンが確実に吸着される。また、粉体状にした場合は、これを不織布に付着させるなどして用いてもよい。

#### [0130] (4) 農牧地用浄化材

茶畑における施肥や、農地における家畜排泄物の大量使用に起因して、亜硝酸イオンや硝酸イオンによる地下水汚染が深刻な地域が多く見られる。この発明の陰イオン吸着炭素材料は、安価で有効な農牧地用浄化材とすることができる。

農牧地において、例えば、適宜大の農牧地用浄化材を、農地や牧地の土壤に混入したり、土壤中の深層に埋設することにより、過剰施肥や家畜排泄物由来の亜硝酸イオンや硝酸イオンを吸着することができ、亜硝酸イオンや硝酸イオンが地下水へ流亡する量を減少させることができる。さらにこの農牧地用浄化材は、土壤の物理的な改良材としても有効であるとともに、吸着した亜硝酸イオンや硝酸イオンは植物が利用可能であることから、緩効性肥料としても機能する。よって、亜硝酸イオンや硝酸イオンを吸着したこの発明の陰イオン吸着炭素材料は、土壤改良肥料として利用できる。

#### [0131] (5) 水槽水・養殖池浄化材

水棲生物や両棲生物を飼育するための生物飼育用水槽（例えば、水族館の水槽や業務用あるいは家庭用水槽）の水槽水や、魚やエビの養殖池では、それらの排泄物や餌の残渣により、アンモニアが生成されさらに酸化されて亜硝酸イオンや硝酸イオンとなり、除々に毒性は低くなるものの、濃度によっては飼育生物が中毒症状を起こす。この発明の陰イオン吸着炭素材料は、安価で有効な水槽水浄化材とすることができる。

水槽内や養殖池内、またはそれらの水の浄化装置内において、例えば、適宜大の水槽水・養殖池浄化材を、被処理水中に泳動させたり、適宜のメッシュを有する網籠やメッシュ状袋体に収納して、被処理水と十二分に接触しうる状態に設置することにより、被処理水中に含まれる亜硝酸イオンや硝酸イオン等の陰イオンが確実に吸着される。また、粉体状にした場合は、これを不織布に付着させるなどして用いてもよい。

#### 産業上の利用可能性

[0132] 硝酸性窒素、亜硝酸性窒素を吸着できるので、水質浄化、畜産による汚染の防止、農業用として過剰施肥汚染防止に適用できる。また、フッ素を吸着できるので、フッ酸による洗浄を行っている半導体、ガラス、メッキ工場などの最終処理設備への適用

ができる。

## 請求の範囲

- [1] 植物からなる原料にカルシウムイオンを含む溶液を接触させた後炭化し、続いて、酸溶液を接触させることを特徴とする陰イオン吸着炭素材料の製造方法。
- [2] カルシウムイオンを含む溶液を接触させた植物からなる原料を炭化し、その炭化物に酸溶液を接触させることを特徴とする陰イオン吸着炭素材料の製造方法。
- [3] カルシウムイオンを含む溶液を接触させた植物からなる原料を炭化した炭化物に、酸溶液を接触させることを特徴とする陰イオン吸着炭素材料の製造方法。
- [4] 植物からなる原料に金属塩化物を含む溶液を接触させた後炭化し、その炭化物内に前記金属塩化物を含有させることを特徴とする陰イオン吸着炭素材料の製造方法。
- [5] 金属塩化物を含む溶液を接触させた植物からなる原料を炭化し、その炭化物内に前記金属塩化物を含有させることを特徴とする陰イオン吸着炭素材料の製造方法。
- [6] 炭化物内に結合される金属塩化物を灰分として2%～25%含有させる請求項4または5に記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法。
- [7] 前記炭化物に水および／または酸を接触させる請求項4～6のいずれかに記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法。
- [8] 前記金属塩化物が $\text{CaCl}_2$  または $\text{BaCl}_2$  である請求項4～7のいずれかに記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法。
- [9] 請求項1～8のいずれかに記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法により製造してなる陰イオン吸着炭素材料。
- [10] 陰イオンを吸着した請求項9に記載の陰イオン吸着炭素材料から、吸着した陰イオンが除去されるとともに、次の吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを前記除去した陰イオンに替えて結合させてなる陰イオン吸着炭素材料。
- [11] 植物からなる原料を炭化する炭化手段と、この炭化手段で生成した炭化物を酸溶液に接触させる手段とを備えてなることを特徴とする陰イオン吸着炭素材料の製造装置。
- [12] 植物からなる原料をカルシウムイオンを含む溶液に接触させる手段と、接触後の前記原料を炭化する炭化手段と、この炭化手段で生成した炭化物を酸溶液に接触させ

る手段とを備えてなることを特徴とする陰イオン吸着炭素材料の製造装置。

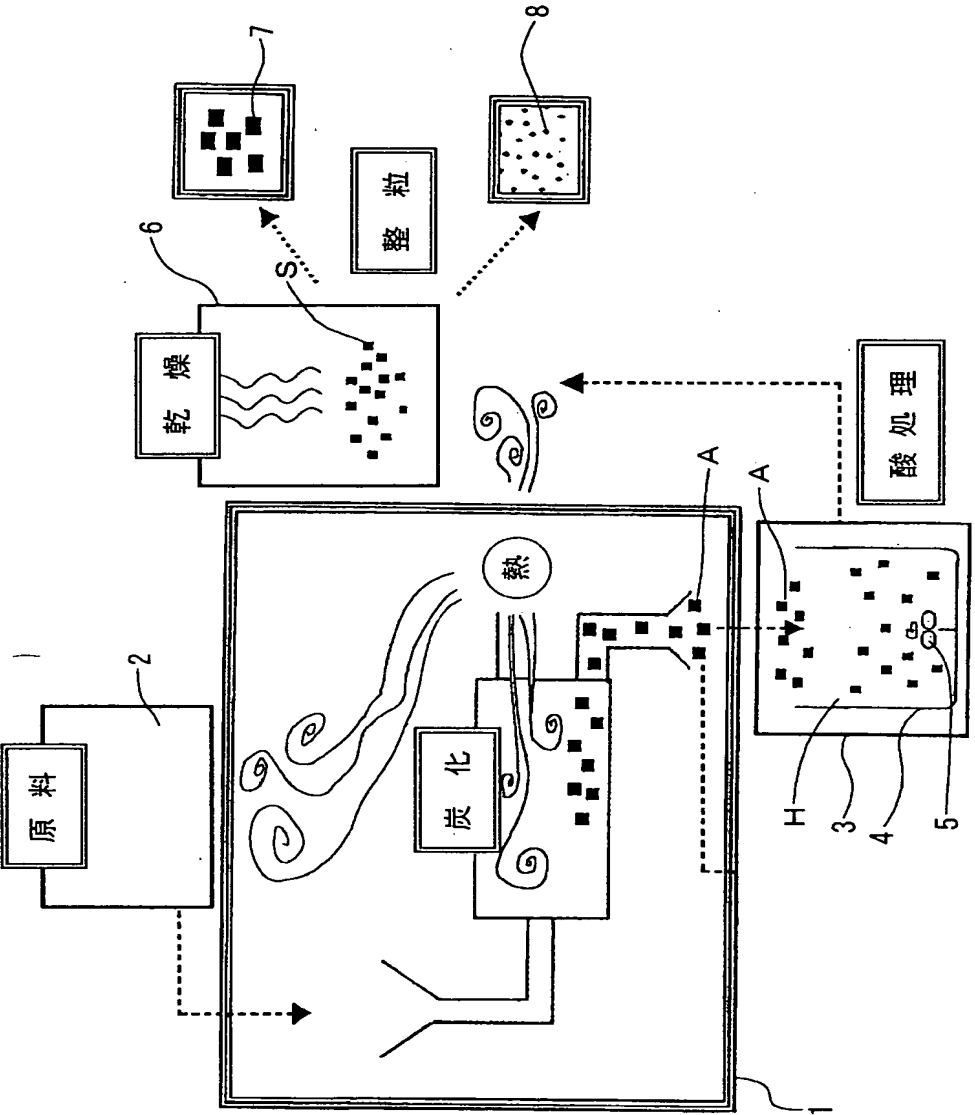
- [13] 炭化手段が、植物からなる原料の炭化物の内部に微細孔が形成され、かつ、その微細孔壁に多数の官能基が形成されるように炭化できるものであるとともに、酸溶液に接触させる手段が、前記官能基に、直接またはカルシウムイオンを介して、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させることができるものであることを特徴とする請求項11または請求項12に記載の陰イオン吸着炭素材料の製造装置。
- [14] 金属塩化物を含む溶液に接触させた植物からなる原料を炭化する炭化手段を有することを特徴とする陰イオン吸着炭素材料の製造装置。
- [15] 植物からなる原料を金属塩化物を含む溶液に接触させる手段と、接触後の前記原料を炭化する炭化手段を有することを特徴とする陰イオン吸着炭素材料の製造装置。
- [16] 前記炭化手段が、植物からなる原料を炭化して、その内部に微細孔を形成し、その微細孔壁表面に多数の官能基を引き出すと共に、この官能基に、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを、金属イオンを介してまたは直接結合させるものである請求項14または請求項15に記載の陰イオン吸着炭素材料の製造装置。
- [17] 前記炭化手段で生成した炭化物を水および／または酸溶液に接触させることにより、炭化物に付着した余分な金属塩化物の結晶を除去し、陰イオンの吸着能を高める手段を備えてなる請求項14～請求項16の何れかに記載の陰イオン吸着炭素材料の製造装置。
- [18] 陰イオン吸着炭素材料を得るための中間体を乾燥する乾燥エリアを備え、この乾燥エリアで炭化手段の排熱を利用して前記中間体を乾燥するように構成してある請求項11～請求項17の何れかに記載の陰イオン吸着炭素材料の製造装置。

## 要 約 書

この発明は、安価で環境にやさしく、陰イオン吸着性に優れた陰イオン吸着炭素材料とその製造方法および製造装置を提供することを目的としている。

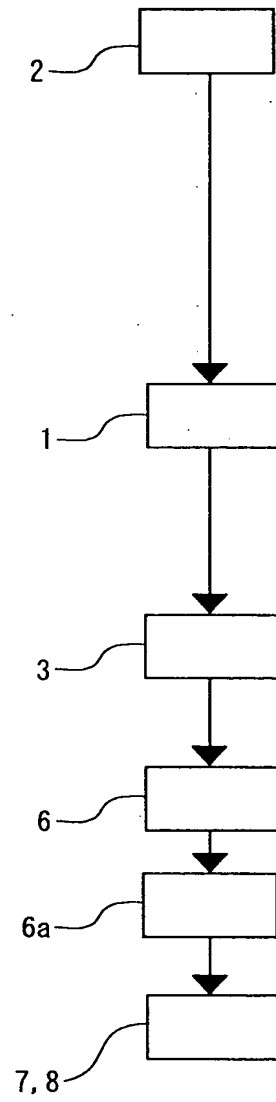
この発明は植物からなる原料にカルシウムイオンを含む溶液を接触させた後炭化し、続いて、酸溶液を接触させることを特徴としている。

[圖1]

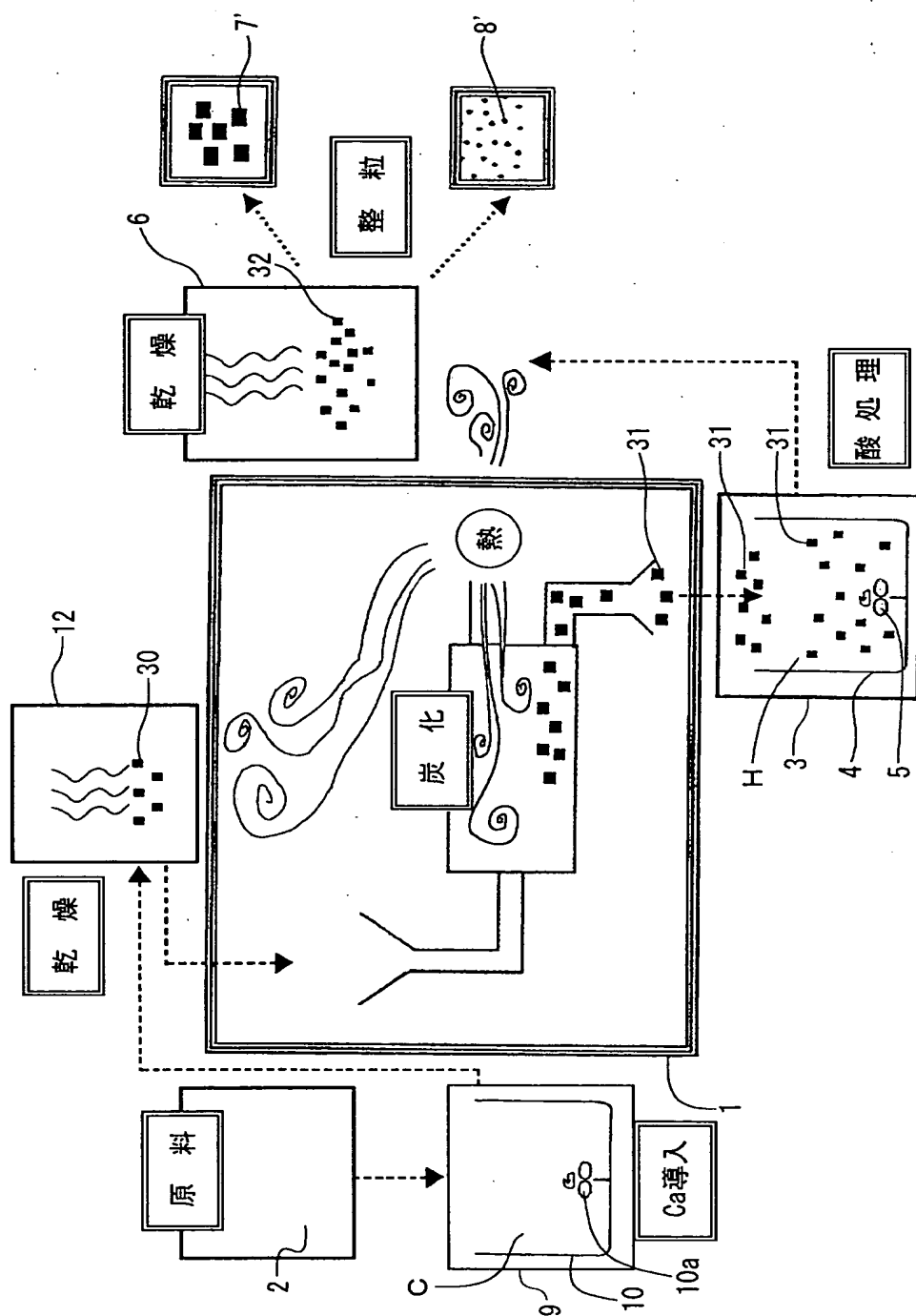




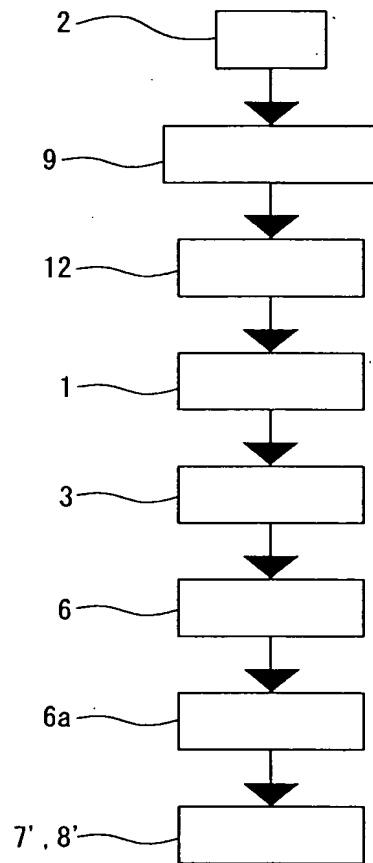
[図2]



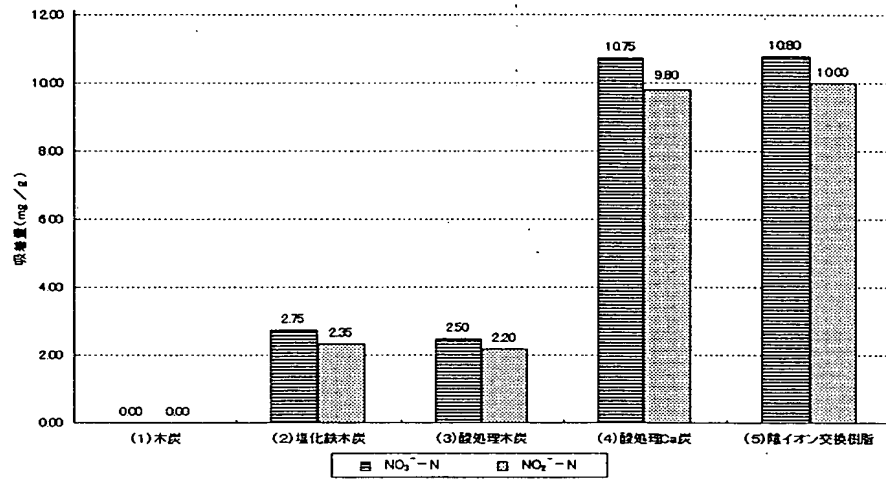
[圖3]



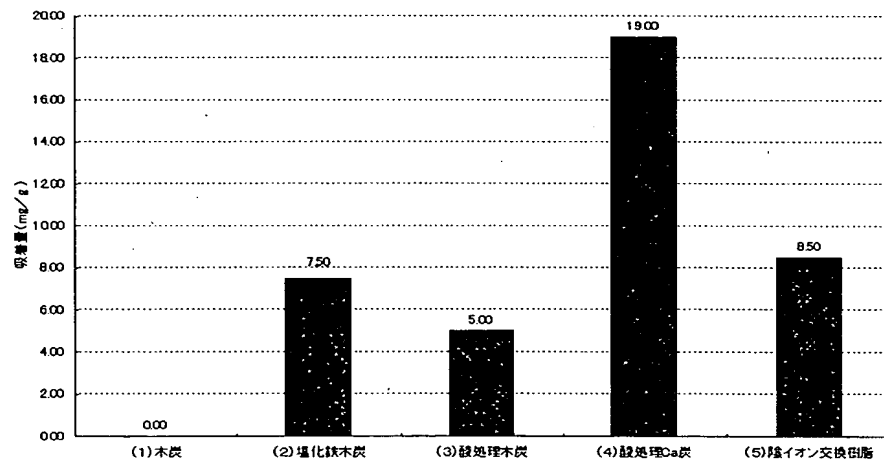
[図4]



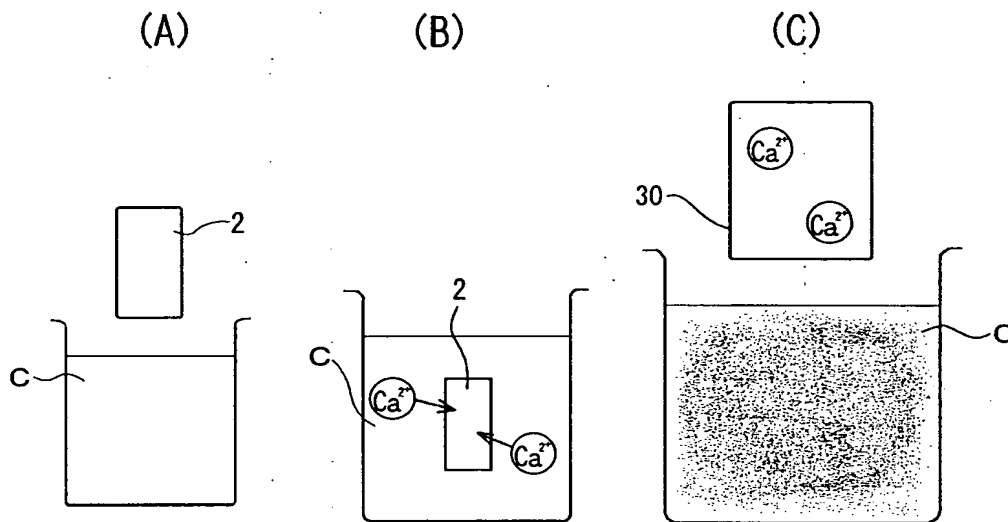
[図5]



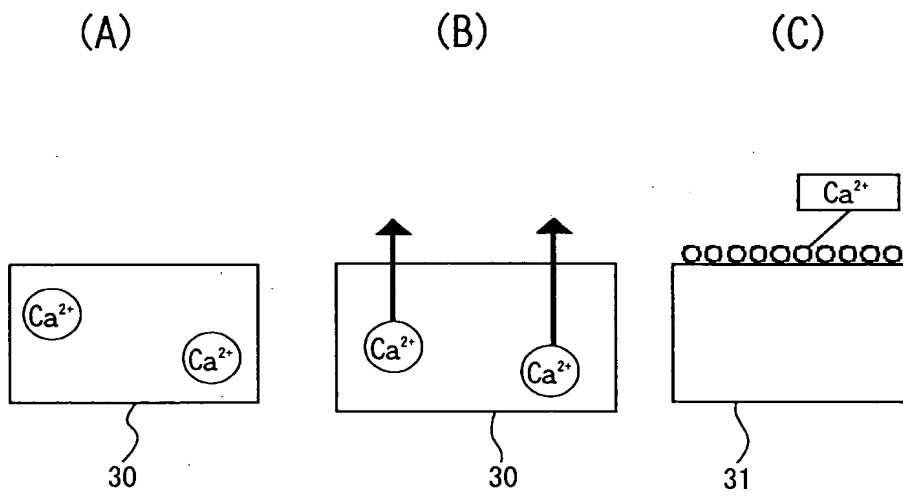
[図6]



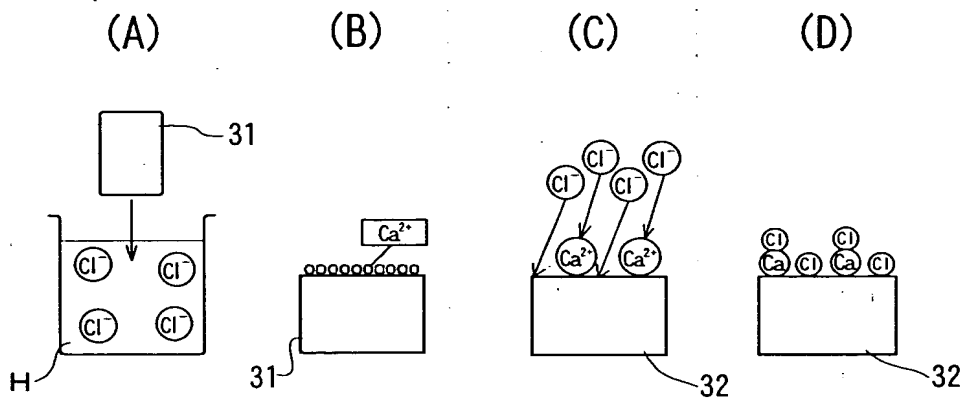
[図7]



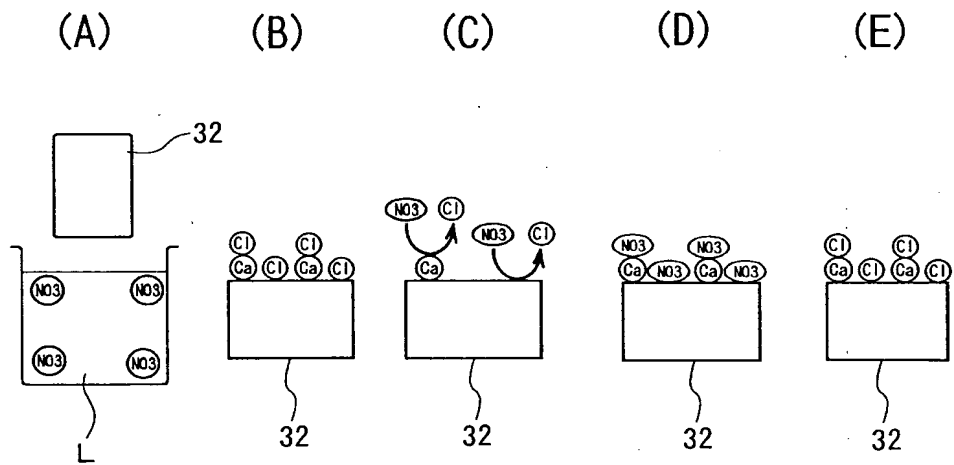
[図8]



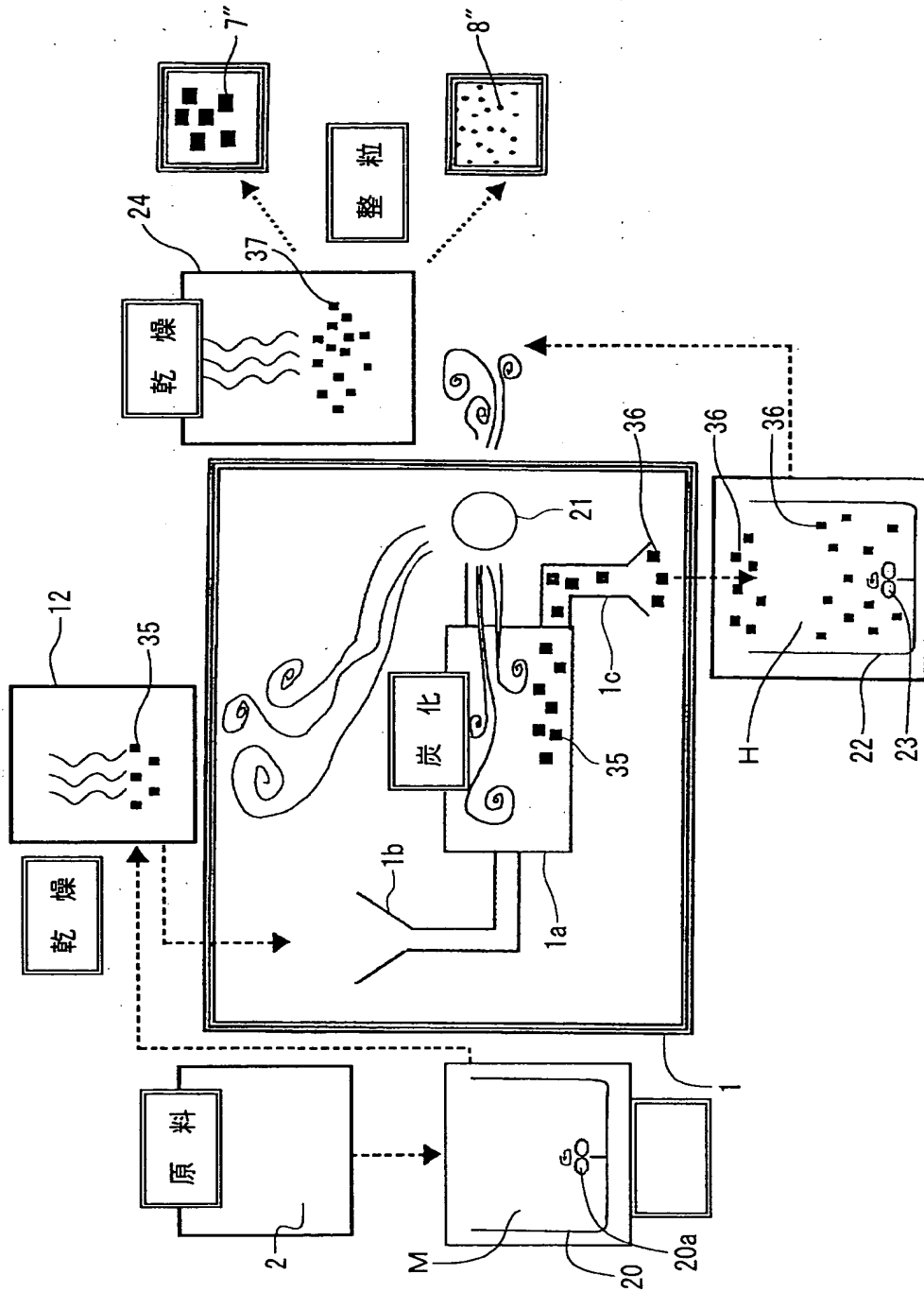
[図9]



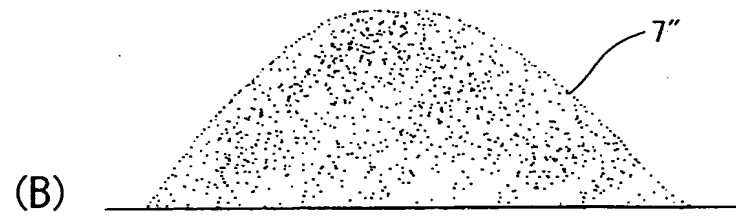
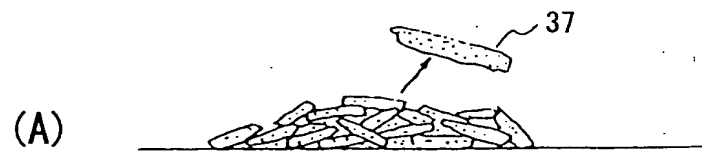
[図10]



[图11]

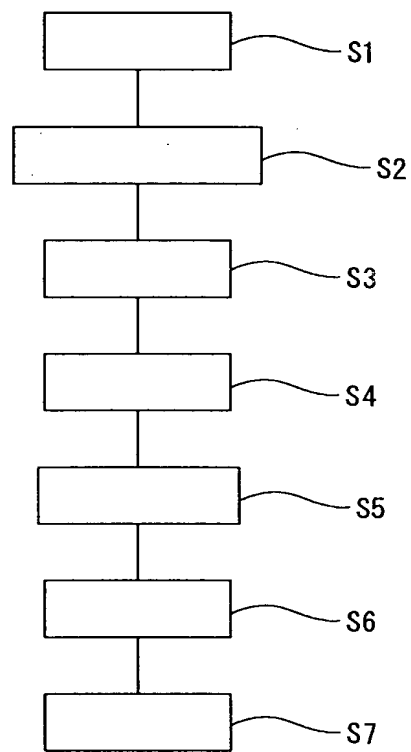


[圖12]

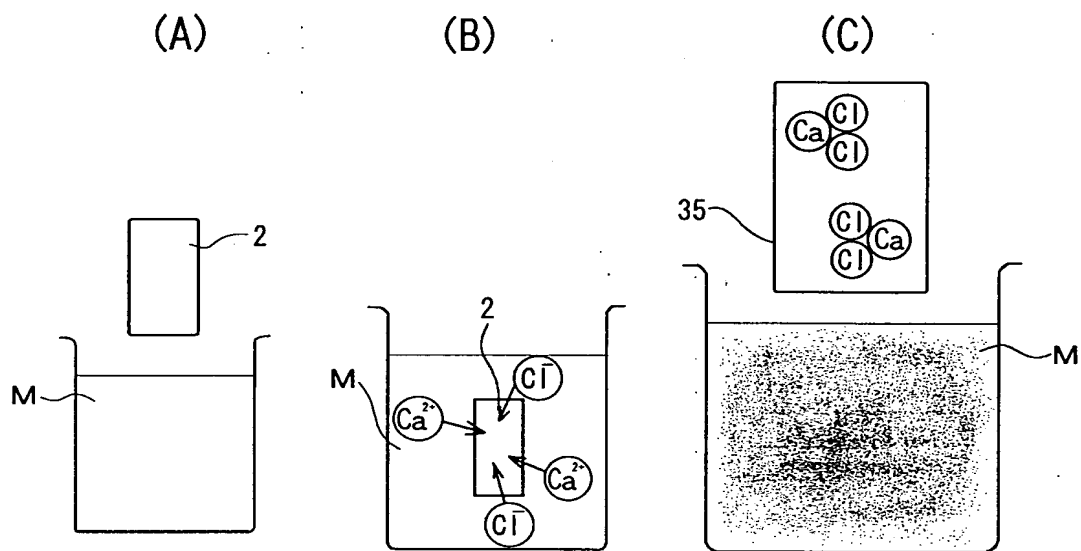




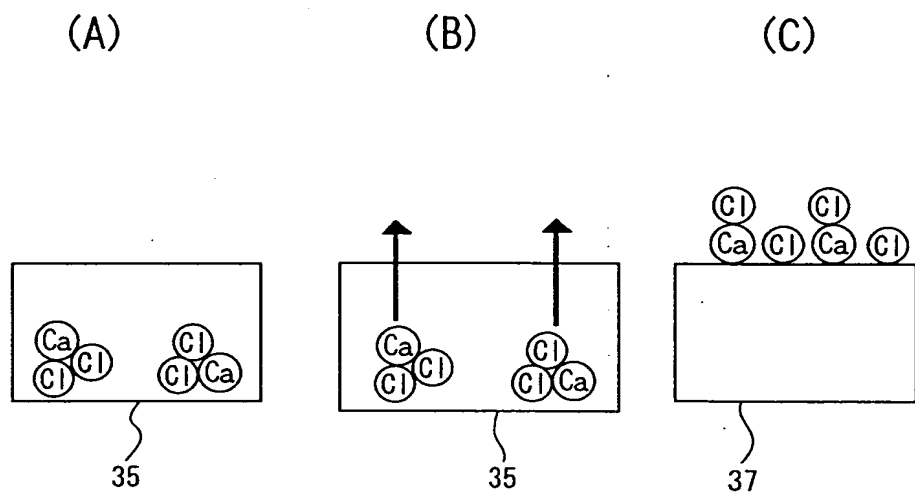
[図13]



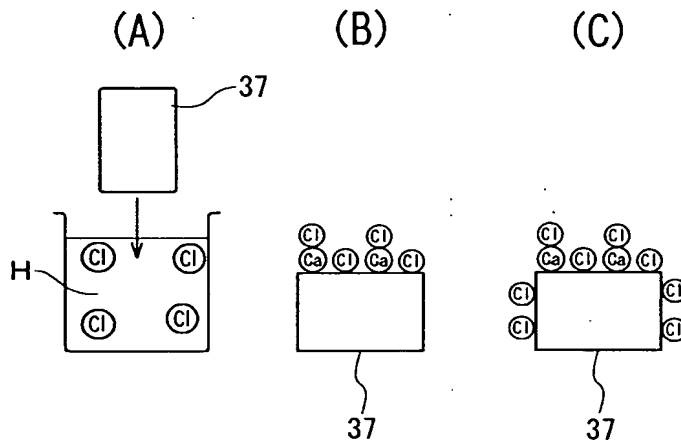
[図14]



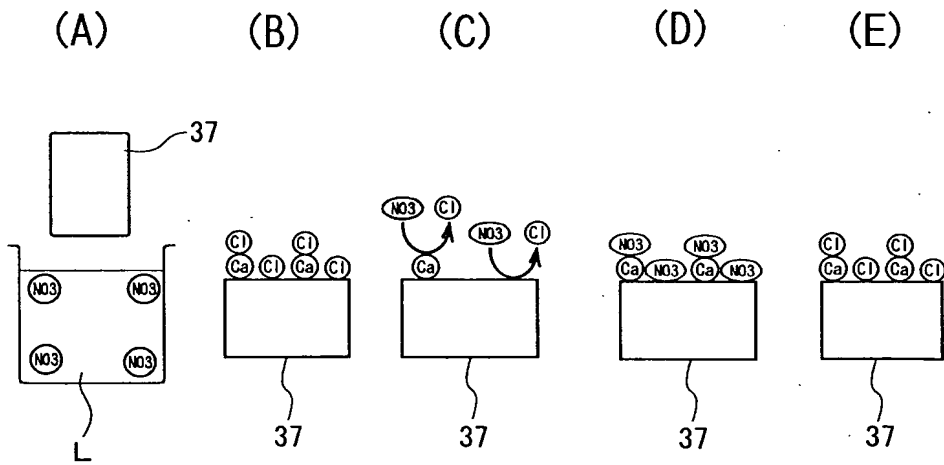
[図15]



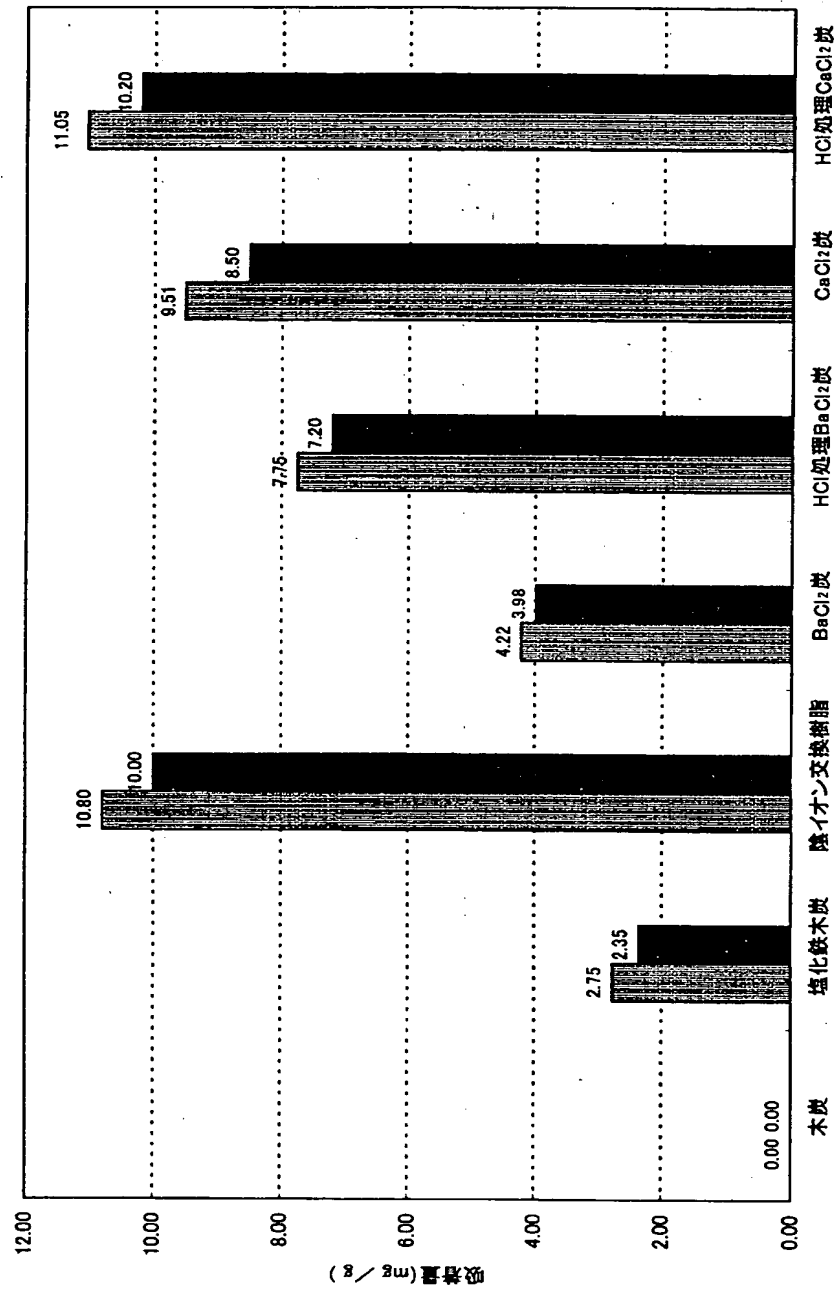
[図16]



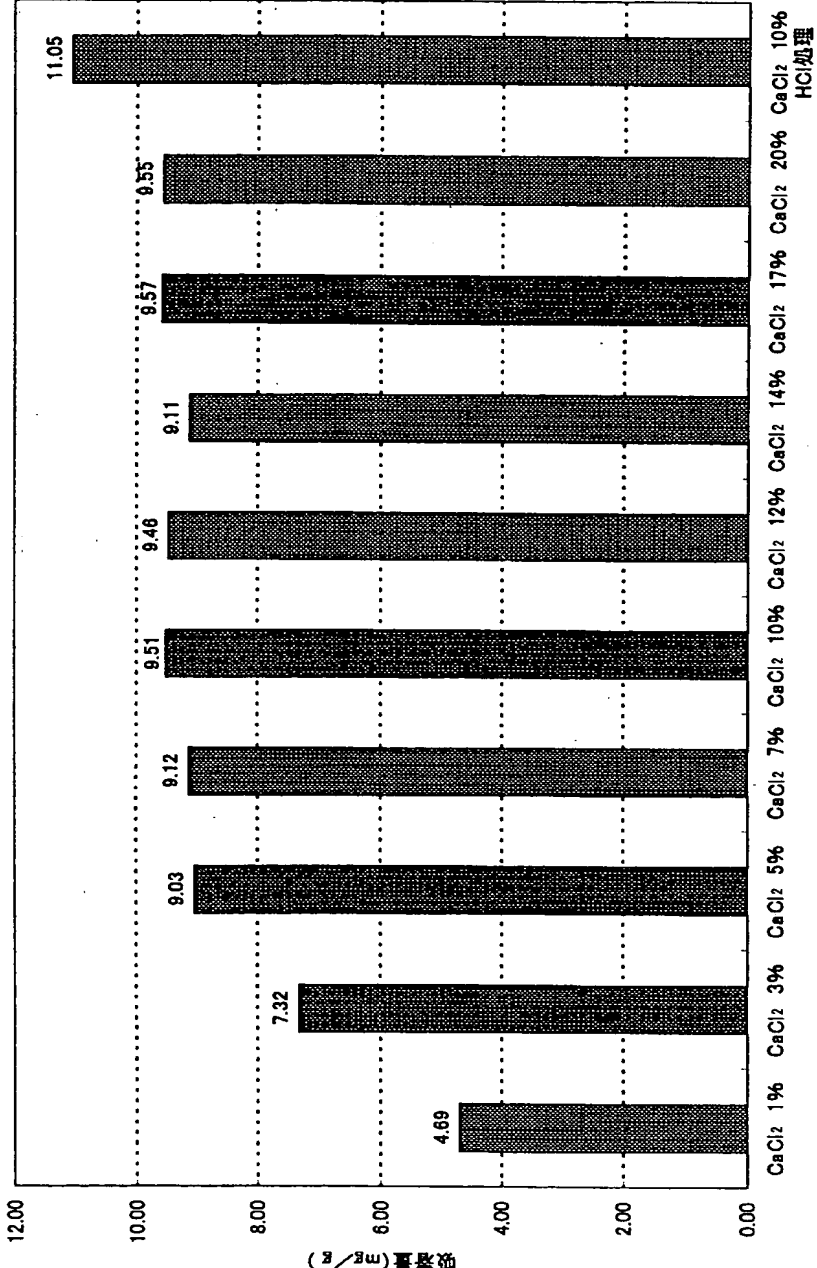
[図17]



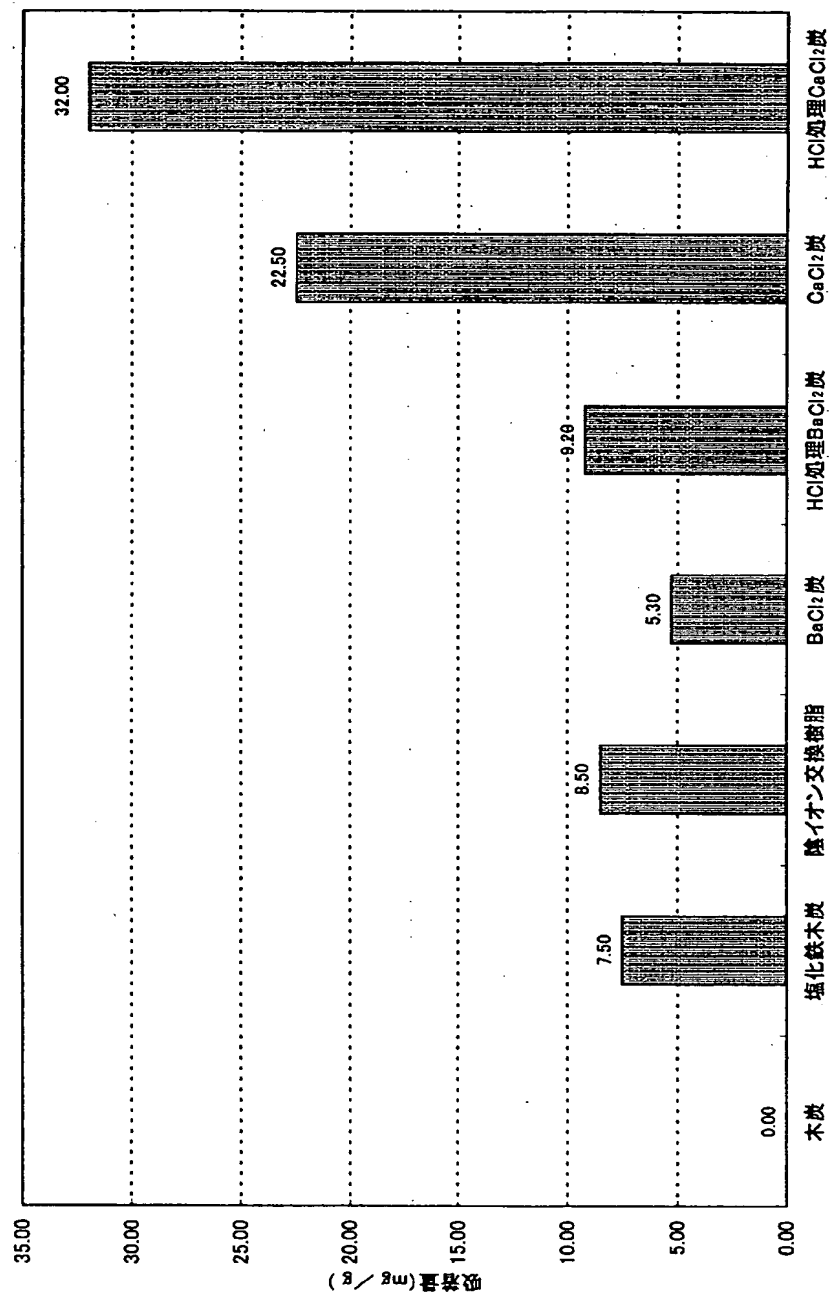
[図18]



[图19]



[図20]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018058

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J41/18, B01J20/20, C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J41/18, B01J20/00-34, C01B31/00-36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 01-308818 A (Tatsuaki YAMAGUCHI), 13 December, 1989 (13.12.89), Claims; page 2, upper right column, line 17 to page 3, upper left column, line 3 & CA 1333277 A & EP 0328040 A2 & US 4937223 A1	1-3, 9-13, 18
Y	JP 56-160312 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 December, 1981 (10.12.81), Claims; page 2, lower right column, line 19 to page 3, upper left column, line 4 (Family: none)	1-3, 7-13, 17, 18
Y	JP 07-047269 A (House Foods Corp.), 21 February, 1995 (21.02.95), Claims (Family: none)	10, 13, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 February, 2005 (23.02.05)

Date of mailing of the international search report  
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018058

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 03-146412 A (NORIT (UK) LTD.), 21 June, 1991 (21.06.91), Claims; Fig. 1 & EP 423967 A2 & US 5162286 A1	4-6, 14, 15
Y	Same as the above	7, 16, 17
Y	JP 06-127912 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 10 May, 1994 (10.05.94), Claims; Par. Nos. [0006], [0011] (Family: none)	8
Y	JP 2002-088373 A (Shimabara Sangyo Kabushiki Kaisha), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims (Family: none)	18
A	JP 2003-026408 A (Nisshoku Corp.), 29 January, 2003 (29.01.03), Claims (Family: none)	1-18
A	JP 2000-211910 A (Hokaido), 02 August, 2000 (02.08.00), Claims (Family: none)	1-18
A	JP 2002-104816 A (Kuraray Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claims & EP 1103523 A2 & US 6589904 B1	1-18



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B01J41/18, B01J20/20, C01B31/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B01J41/18, B01J20/00-34, C01B31/00-36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2005年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 01-308818 A (山口達明) 1989. 12. 13 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第17行-第3頁左上欄第3行 & CA 1333277 A & EP 0328040 A2 & US 4937223 A1	1-3, 9-13, 18
Y	JP 56-160312 A (住友ベークライト株式会社) 1981. 12. 10, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第19行- 第3頁左上欄第4行 (ファミリーなし)	1-3, 7-13, 17, 18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 02. 2005

国際調査報告の発送日

08. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

斉藤光子

4D

3030

電話番号 03-3581-1101 内線 6429

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 07-047269 A (ハウス食品株式会社) 1995. 02. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10, 13, 16
X	JP 03-146412 A (ノーリット (ユーケー) リミテッ ド) 1991. 06. 21, 特許請求の範囲, 第1図 & EP 423967 A2 & US 5162286 A1	4-6, 14, 15
Y	同上	7, 16, 17
Y	JP 06-127912 A (三菱化成株式会社) 1994. 05. 10, 特許請求の範囲, [0006], [0011] (ファミリーなし)	8
Y	JP 2002-088373 A (島原産業株式会社) 2002. 03. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	18
A	JP 2003-026408 A (日本植生株式会社) 2003. 01. 29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2000-211910 A (北海道) 2000. 08. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2002-104816 A (株式会社クラレ) 2002. 04. 10, 特許請求の範囲 & EP 1103523 A2 & US 6589904 B1	1-18